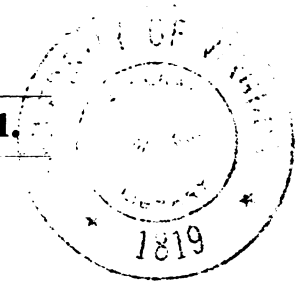
JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.



BAND 431.

1923

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

QD
1
.L7
364287
v.431
1923

Digitized by Google

Inhalt des 431. Bandes.

Seite

Skita, A., Über die Stereochemie cyclischer Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren 1

Wieland, Heinrich, Einige Beiträge zur Kenntnis der organischen Arsenverbindungen 30

Herzig, J. und F. Faltis, Zur Kenntnis des Bixins . . . 40

Biltz, Heinrich und Walter Schmidt, Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäure 70

Biltz, Heinrich und Lisbet Herrmann, Über die Löslichkeit von Harnsäure in Wasser 104

Mereshkowsky, B. K., Über die Einwirkung des Broms auf Kohlenwasserstoffe 113

Eller, Wilhelm, Studien über Huminsäuren. IV. Darstellung und Eigenschaften künstlicher und natürlicher Huminsäuren 133

Eller, Wilhelm, Harry Meyer und Hans Saenger, V. Einwirkung von Salpetersäure auf Huminsäuren . . . 162

Eller, Wilhelm, Ernst Herdieckerhoff und Hans Saenger, VI. Einwirkung von Chlor auf Huminsäuren . 177

Kindler, Karl, Reduktion von Amiden und Oxydation von Aminen 187

Mereshkowsky, B. K., Die Einwirkung von Kaliumacetat auf aliphatische Bromide als Methode zur Konstitutionsbestimmung. I 231

Skraup, Siegfried und Leo Freundlich, Über Halochromie. II. Die Halochromie-erscheinungen der Äthylenkohlenwasserstoffe und ihre Bedeutung für die Theorie der halochromen Verbindungen 243

Lindemann, Hans, Zur Kenntnis der Chinonmethide und Pseudophenolhalogenide 270

Wieland, Heinrich und August Wingler, Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge V 301

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Biltz, H. und W. Schmidt 70.
Biltz, H. und L. Herrmann 104.
Eller, W. 133.
Eller, W., H. Meyer und H. Saenger 162.
Eller, W., E. Herdieckerhoff und H. Saenger 177.
Faltis, F. siehe Herzig.
Freundlich, L. siehe Skraup.
Herrman, L. siehe Biltz.
Herzig, J. und F. Faltis 40.
Herdieckerhoff, E. siehe Eller.
Mereshkowsky, B. K. 113, 231.
Meyer, H. siehe Eller.
Lindemann, H. 270.
Saenger, H. siehe Eller.
Schmidt, W. siehe Biltz.
Skita, A. 1.
Skraup, S. und L. Freundlich 243.
Wieland, H. 30.
Wieland, H. und A. Wingler 301.
Wingler, A. siehe Wieland.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

431. Band.

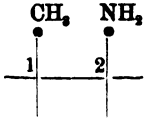
Über die Stereochemie cyclischer Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren;

von *A. Skita.*

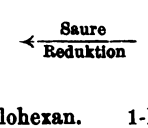
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.]

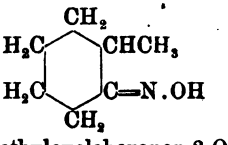
(Eingelaufen am 27. Oktober 1922.)

Wie ich vor kurzem bei einigen cyclischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aminen gezeigt habe[1]), wird — falls die Substitutionsbedingungen der Stereoisomerie gegeben sind — die Bildung von cis-Modifikationen aus den korrespondierenden ungesättigten Stoffen durch die Reduktion in saurer Lösung begünstigt, während bei der Reduktion in alkalischen oder neutralen Medien die trans-Modifikationen bevorzugt werden.

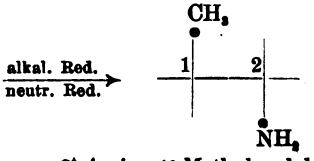


2c-Amino-1c-Methylcyclohexan.





1-Methylcyclohexanon-2-Oxim.



2t-Amino-1c-Methylcyclohexan.

An anderer Stelle habe ich ausgeführt[2]), daß man

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1523 (1919); 53, 1792 (1920); 55, 144 (1922).

[2]) Diese Annalen 427, 255 (1922).

Digitized by Google

mit Hilfe dieses Satzes zu Konfigurationsbestimmungen auch bei komplizierteren cyclischen Verbindungen gelangt, bei welchen man die räumliche Lagerung der Substituenten mit aller Schärfe ermitteln kann, auch wenn diese nicht durch chemische Reaktionen ihrer Substituenten — wie bei den Hexahydrophthalsäuren durch die Anhydridbildung[1]) und bei den Hexahydroaminobenzoesäuren durch Lactambildung[2]) — bestimmbar ist.

In der Unzahl der Fälle, in welchen die Substituenten der Polymethylene miteinander nicht in Reaktion treten können, hatte man bisher entweder keine Entscheidung über ihre Konfiguration getroffen oder eine solche nur auf Grund unsicherer Schlüsse — wie z. B. der oft labilen cis- oder der oft höheren Schmelzpunkte der trans-Modifikationen — gezogen.

Hieraus ergibt sich nunmehr die Aufgabe, einerseits einwandfreie Konfigurationsbestimmungen auszuführen, wie dies in dieser Arbeit bei den sechs theoretisch möglichen Hexahydrokresolen erstmalig durchgeführt wurde, andererseits scheint es aber oft von Interesse, mit Hilfe dieses Satzes frühere auf unexakter Grundlage erfolgte Konfigurationsbestimmungen zu kontrollieren. Zu diesen Bestimmungen ist z. B. die von W. Goodwin und W. H. Perkin jun. ausgeführte Konfigurationsermittlung der beiden Hexahydro-o-Toluylsäuren[3]) zu rechnen, nach welchem die gegen Salzsäure unbeständige flüssige Form als die cis- und die stabile krystallisierte Modifikation als trans-Konfiguration anzusehen ist.

Wie bedenklich derartige Schlußfolgerungen sind, zeigt, daß in anderen Reihen, z. B. bei den Cyclohexylaminen, die cis-Modifikationen ungefähr ebenso beständig[4]), wie die trans-Formen sind, so daß wir die allgemeine Annahme einer labilen cis- und einer stabilen trans-

[1]) A. v. Baeyer, diese Annalen 245, 128 (1888); 258, 145 (1890).
[2]) A. Skita, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4169 (1907).
[3]) Journ. chem. Soc. 67, 123 (1894).
[4]) Diese Annalen 427, 255 (1922).

Digitized by Google

Modifikation fallen lassen müssen. Die Überprüfung der Bestimmung von Goodwin und Perkin war Anlaß, die eingangs erwähnten Gesetzmäßigkeiten auf die cyclischen Carbonsäuren auszudehnen und sie bei dieser Gelegenheit auch bei den korrespondierenden Alkoholen und Aldehyden zu kontrollieren.

Die struktur- und stereoisomeren Methylcyclohexanole.

Nachdem es gelungen war, sowohl das *as-m-Xylenol*, wie auch das *Pseudocumenol* in wohldefinierte cis- und trans-Cyclohexanole umzuwandeln, wurden für die vorliegende Überprüfung die *drei Kresole* zum Ausgangspunkte der Untersuchung gemacht, bei welcher ich gemeinsam mit Herrn Dr. H. Häuber aus ihnen die sechs struktur- und stereoisomeren Methylcyclohexanole dargestellt und sterisch bestimmt habe.

Dabei zeigte sich, daß bei der Hydrierung der drei Kresole mit kolloidem Platin als Katalysator unter Zusatz von Salzsäure und Essigsäure bei etwa 70° ausschließlich die Bildung der *drei cis-Methylcyclohexanole* erfolgte. Wurde hingegen die Hydrierung der drei Kresole in kalter neutraler Lösung durchgeführt, so wurden die *drei trans-Methylcyclohexanole* erhalten. In schwach saurer Lösung, also bei geringer Ionenkonzentration entstand aus den drei Kresolen, wenn die Hydrierung bei Zimmertemperatur erfolgte, ein Gemisch der cis- und trans-Methylcyclohexanole neben geringen Mengen Hexahydrotoluol.

Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, sind die so gewonnenen Methylcyclohexanole in ihren physikalischen Konstanten sowie durch den Schmelzpunkt ihrer Phenylurethane deutlich voneinander verschieden. Dichte, Brechungsindex und Molrefraktion sind — bis auf den größeren Brechungsindex des trans-1,3-Oxymethylcyclohexans — der Auwersschen Regel[1]) entsprechend. Bei

[1]) Diese Annalen 420, 92 (1920).

Digitized by Google

dieser Gelegenheit soll nicht versäumt werden, darauf hinzuweisen, daß diese Regel in den meisten Fällen eine willkommene Bestätigung ist; daß wir uns aber in solchen Fällen, in denen sie uns keine Bestätigung gibt, bei der Konfigurationsbestimmung lediglich nach dem eingangs erwähnten Satz zu richten haben.

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	Schmelzp. des Phenylurethans
2°-Oxy-1°-Methylcyclohexan . .	169,5—170,5°	0,934	1,4623	−0,20	95°
2°-Oxy-1ᵗ-Methylcyclohexan[1]). .	166,2—166,7°	0,929	1,4590	−0,19	105°
3°-Oxy-1°-Methylcyclohexan[2]). .	174,6—175°	0,922	1,455	−0,22	91°
3°-Oxy-1ᵗ-Methylcyclohexan[3]). .	171,5—172,5°	0,918	1,458	+0,09	96—7°
4°-Oxy-1°-Methylcyclohexan . .	173,5—173,8°	0,920	1,4592	+0,04	98°
4°-Oxy-1ᵗ-Methylcyclohexan[4]). .	172,8—173,5°	0,918	1,4586	+0,11	124—5°

Von diesen sechs Methylcyclohexanolen lassen sich vier mit schon bekannten Methylcyclohexanolen identi-

[1]) Zelinsky u. Generesow, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 173 (1896); O. Wallach, diese Annalen 329, 375 (1903); P. Sabatier u. A. Mailhe, Compt. Rend. 140, 351 (1905); Murat, Zentralbl. 1909, I, 851; v. Auwers, diese Annalen 410, 275, 315 (1915).

[2]) E. Knoevenagel u. Tübben, diese Annalen 292, 152 (1896).

[3]) O. Wallach, diese Annalen 289, 342 (1896); Zelinsky u. Generesow, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1534 (1897); J. Gutt, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2061 (1907); E. Knoevenagel u. Link, diese Annalen 289, 142 (1896); 297, 152 (1897); Haller u. March, Compt. Rend. 140, 474 (1905); Sabatier u. March, Compt. Rend. 140, 351 (1905); v. Auwers u. Hinterseber, diese Annalen 410, 276 (1915).

[4]) Sabatier u. Mailhe, Compt. Rend. 140, 350 (1905); Haller, Zentralbl. 1914, I, 29; v. Auwers u. Hinterseber, diese Annalen 140, 276 (1915).

Digitized by Google

fizieren, von denen drei als trans-Methylcyclohexanole und das vierte, welches zuerst Knoevenagel[1]) durch Reduktion von 3-Methylcyclohexanon-1 mit Eisessig und Zinkstaub dargestellt hatte, als 3^c-Oxy-1^c-Methylcyclohexanol bestimmt wurden. Die übrigen beiden cis-Verbindungen, das 2^c-Oxy-1^c-Methylcyclohexanol und das 4^c-Oxy-1^c-Methylcyclohexanol sind neu und ergänzen nunmehr lückenlos die Reihe der theoretisch möglichen struktur- und stereoisomeren Hexahydrokresole.

Es wurde nun die interessante Beobachtung gemacht, daß die Kresolhydrierung, welche bei Zimmertemperatur in neutraler Lösung zu den trans-Methylcyclohexanolen geführt hatte, bei 70° schon nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff stehen blieb und etwa zu 80 Proz. d. Th. *die Methylcyclohexanone* lieferte, neben welchen sich etwas trans-Methylcyclohexanol gebildet hatte.

Ich dachte zuerst daran, diese Erscheinung durch eine Ketisierung der Phenole in der Wärme erklären zu können, welche Annahme die leichte Aufnahme, besonders von vier Wasserstoffatomen, schon in wäßriger Lösung bzw. Suspension plausibel gemacht hätte. Eine eingehendere Beobachtung läßt jedoch erkennen, daß in diesem Falle die bei der Sabatierschen Reduktion schon früher beobachtete Dehydrogenisation[2]) Ursache dieser Reaktion ist, deren Wasserstoffacceptor im Sinne H. Wielands[3]) in diesem Falle das Platin ist, das in der Wärme der Hydrierung entgegenwirkt.

Für diese Auffassung spricht noch, daß die *durch Säuren* beschleunigte Hydrierung auch in der Wärme völlig bis zum Alkohol verläuft, so daß man annehmen muß, daß erst unter den Bedingungen der milden neutralen Phenolhydrierung sich das Gleichgewicht zwischen Hydrierung und Dehydrierung bei der Bildung der

[1]) E. Knoevenagel u. Tübben, diese Annalen **292**, 152 (1896).
[2]) A. Skita, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 668 (1911).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 488, 2606 (1912).

Digitized by Google

cyclischen Ketone einstellen konnte. In saurer Lösung reduziert, liefern die drei Methylcyclohexanone die drei cis- und bei der alkalischen Reduktion die drei trans-Methylcyclohexanole.

War nun die Annahme von Goodwin und Perkin richtig, daß die flüssige Modifikation der Hexahydrotoluylsäure die cis- und die feste die trans-Konfiguration besitzt, so mußte sich durch Umwandlung von 2^c-Oxy-1^c-Methylcyclohexan durch Grignardierung des Jodids die *flüssige* und aus dem 2^c-Oxy-1^t-Methylcyclohexan die *krystallisierte Form* der Hexahydrotoluylsäuren herstellen lassen, eine Untersuchung, welche ich gemeinsam mit Herrn R. Schönfelder ausgeführt habe.

Zwar hat schon N. Zelinsky gezeigt[1]), daß aus 2-Oxymethylcyclohexan durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid oder Salzsäure zwei isomere Chloride entstehen, von denen das eine in die flüssige und das andere in die feste Modifikation der Hexahydro-o-Tolulylsäure umgewandelt werden kann, doch ist hier zu bedenken, daß es sich bei der Herstellung dieser Säuren um ein stereochemisch nicht definiertes Ausgangsmaterial handelte.

Die beiden stereoisomeren Hexahydro-o-toluylsäuren.

Aus 2^c-Oxy-1^c-Methylcyclohexan vom Siedep. 169,5 bis 170°, charakterisiert durch sein Phenylurethan, vom Schmelzp. 95° wurde mit Jodwasserstoff das Jodid hergestellt, welches bei 30 mm und 96° siedete. Das 2^c-Jod-1^c-Methylcyclohexan wurde nach Grignard mit Magnesiumspänen in Reaktion gebracht, worauf nach Einleiten von trockener Kohlensäure und Zersetzung des Reaktionsproduktes die *flüssige Hexahydro-o-Toluylsäure* vom Siedep. 238,5—240° erhalten wurde, die sich auch durch den Siedepunkt ihres Methylesters, wie auch durch die Schmelzpunkte ihres Amids und Anilids als identisch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2679 (1908).

Digitized by Google

mit der von Goodwin und Perkin[1]) als cis-Hexahydro-o-Toluylsäure bezeichneten Modifikation erwies.

Wurde hingegen das 2^c-Oxy-1^t-Methylcyclohexan vom Siedep. 166,2—166,7° charakterisiert durch sein Phenylurethan vom Schmelzp. 105° auf dieselbe Weise in die korrespondierende Carbonsäure überführt, so entstand ausschließlich die *feste Hexahydro-o-toluylsäure* vom Schmelzp. 52° und dem Siedep. 241—242°, die sich auch durch den Siedepunkt ihres Methylesters, wie auch durch den Schmelzpunkt ihres Amids und Anilids als identisch mit der von Goodwin und Perkin als trans-Hexahydro-o-toluylsäure bezeichneten Modifikation erwies.

Zur Bestätigung dieses Befundes haben wir bei den Methylestern noch die Werte für Dichte, Brechungsindex und Molrefraktion bestimmt, welche sich, wie nachfolgende Tabelle angibt, entsprechend der Auwersschen Regel verhalten.

Die *Methylester und Amide* der beiden stereoisomeren 1-Methylcyclohexan-2-carbonsäuren.

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	Schmelzp. des Amids
Methylester der 1^c-Methylcyclohexan-2^c-carbonsäure . .	191,5—192°	0,970	1,4476	−0,09	152-153°
1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbonsäure . .	190—190,5°	0,957	1,4440	+0,09	180°

Nachdem die Ableitung der beiden Hexahydro-o-toluylsäuren aus den sterisch bekannten Methylcyclohexanolen die Richtigkeit der Annahme von Goodwin und Perkin bestätigt haben, wurde zur präparativen Herstellung dieser beiden Säuren noch ein anderer Weg

[1]) Goodwin u. Perkin, a. a. O.; Einhorn, diese Annalen **300**, 171 (1898); Goldschmidt, Chemiker-Zeitg. **26**, 335 (1902); Kay u. Perkin, Journ. chem. soc. **87**, 1072 (1905); J. Gutt, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2065 (1907); Zelinsky u. Jzgaryschew, Zentralbl. **1909**, I, 581.

Digitized by Google

eingeschlagen, der weniger zeitraubend war und bessere Ausbeuten ergab. Dieser Weg bestand in der direkten Hydrierung der o-Toluylsäure mit kolloidem Platin als Katalysator zu der *1c-Methylcyclohexan-2c-Carbonsäure.* Die Methode R. Willstätters der katalytischen Hydrierung der o-Toluylsäure mit Platinmohr ist hier aus doppeltem Grunde unzulänglich, denn erstens ist sie infolge der langsamen Wasserstoffübertragung zur präparativen Herstellung wenig geeignet und zweitens führt sie zu einem Gemisch der beiden Hexahydrotoluylsäuren.

Da die Reduktionsmethode mit kolloidem Platin als Katalysator vor kurzem durch die Herstellung eines in Eisessig reversibeln Platinkolloids für die große Anzahl aromatischer Stoffe eine Erweiterung erfahren hatte, die aus ihrer eisessigsauren Lösung schon durch Zusatz von wenig Wasser ausgefällt wurden, so war nach dem bei der Hydrierung der Benzolkohlenwasserstoffe[1]) gemachten Erfahrungen zu hoffen, daß auf diese Weise auch die Überführung der o-Toluylsäure in die 1c-Methylcyclohexan-2c-carbonsäure glatt gelingen würde. Dies ist nun in der Tat möglich gewesen und am besten hat sich hierbei das beschriebene Verfahren zur Herstellung der Benzoesäure und seiner Homologen mit den kombinierten Schutzkolloiden Gelatine und Gummi arabicum praktisch bewährt, welches die glatte Umwandlung in die völlig hydrierten Säuren in etwa 2 Stunden gestattete. Auf diese Weise wurden z. B. 30 g o-Toluylsäure in 26 g 1c-Methylcyclohexan-2c-carbonsäure überführt und da sich die flüssige Modifikation nach dem Verfahren von C. Goldschmidt mit Salzsäure in der Wärme quantitativ in die feste Form verwandeln läßt, so war damit auch die beste Methode zur Herstellung der 1c-Methylcyclohexan-2t-carbonsäure gegeben.

---

[1]) A. Skita u. A. Schneck, Ber. d. d. chem. Ges. 55, 144 (1922). — A. Skita, diese Annalen 427, 262 (1912).

Digitized by Google

Über die Umwandlung der beiden Hexahydro-o-toluylsäuren in die stereoisomeren Carbinole und Aldehyde.

Nach dem Vorgang von Perkin und Pope, welche durch Reduktion des Äthylesters der Hexahydro-p-toluylsäure nach Bouveault mit Natrium in absolutem Alkohol das 1-Methylcyclohexan-4-carbinol[1]) erhalten haben, wurde, obgleich die Ausbeute an diesem Verfahren 20 Proz. nicht überstieg, danach die Umwandlung der beiden stereoisomeren Hexahydro-o-toluylsäuren in ihre Carbinole ausgeführt. Die beiden Carbinole sind charakteristisch riechende Flüssigkeiten, welche ölige Benzoate liefern. Wie die physikalischen Konstanten bestätigen, wurde aus der Hexahydro-o-toluylsäure das cis-Carbinol und aus der trans-Säure das trans-Carbinol erhalten.

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$
1^c-Methylcyclohexan-2^c-carbinol . . .	188—189°	0,9342	1,4721	−0,03
1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbinol . . .	192—192,5°	0,9224	1,4665	−0,04

Die Oxydation dieser Carbinole zu den Aldehyden wurde mit Chromsäure ausgeführt. Zwar wurde versucht, um die schlechten Ausbeuten an Carbinolen zu umgehen, die Aldehyde aus den Carbonsäuren herzustellen, und es wurde daher zu diesem Zweck nach dem in vielen Fällen bewährten Vorgang G. Merlings[2]) gearbeitet, die Säuren über das Anilid, Amidin und Dianilid in den Aldehyd umzuwandeln. Wir haben jedoch weder nach diesem Verfahren, noch nach dem Vorgange K. Rosenmunds der Reduktion der Säurechloride zu Aldehyden mit Platinmetallen[3]) bessere Ausbeuten erzielen können.

[1]) Journ. chem. soc. **93**, 1078 (1908).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2064 (1908).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 585 (1918); **54**, 425 (1921).

Digitized by Google

Die beiden aus den stereoisomeren Carbinolen erhaltenen Aldehyde zeigten nicht nur die charakteristische Differenz in den physikalischen Werten, sondern unterschieden sich auch durch ihre Semicarbazone, die aus Alkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz krystallisiert wurden und einen charakteristischen Depressionsschmelzpunkt zeigten.

	Siedep. 24 mm	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	Schmelzp. des Semicarbazons
Aldehyd der 1°-Methylcyclohexan-2°-carbonsäure . .	70—1°	0,921	1,4502	−0,11	137—8°
1°-Methylcyclohexan-2ᵗ-carbonsäure . .	72°	0,912	1,4498	+0,16	152°

Während die beiden stereoisomeren Carbinole neu sind, ist von den stereoisomeren Aldehyden nur der cis-Aldehyd noch nicht beschrieben worden, während der trans-Aldehyd, der mit dem in der Literatur bekannten Aldehyd[1]) in seinen Werten übereinstimmt, seiner Konfiguration nach bestimmt wurde.

Herstellung der stereoisomeren Hexahydro-p-Toluylsäuren.[2])

Die Erwartung bei den Hexahydro-p-Toluylsäuren analoge Verhältnisse wie bei den Hexahydro-o-toluylsäuren anzutreffen, hatte sich nur zum Teil erfüllt, weil die 1°-Methylcyclohexan-4°-carbonsäure sich sehr leicht in ihre trans-Modifikation umlagert. Als die beiden, aus

[1]) O. Wallach, diese Annalen **347**, 339 (1906); Darzens u. Lefébure, Compt. Rend. **142**, 714 (1906); Zentralbl. **1906**, I, 1423.

[2]) Einhorn u. Willstätter, diese Annalen **280**, 156 (1894); Markownikow, Journ. prakt. Chem. **49**, 76 (1894); Semmler u. Rimpel, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2585 (1906); J. Gutt, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2066 (1907); Zelinsky u. Izgaryschew, Zentralbl. **1909**, I, 581.

Digitized by Google

dem p-Kresol hergestellten Alkohole 4^c-Oxy-1^c-methylcyclohexan (Phenylurethan, Schmelzp. 91°) und 4^c-Oxy-1^t-methylcyclohexan (Phenylurethan, Schmelzp. 96—97°) wie bei den O-Verbindungen beschrieben, über die Jodide in die Carbonsäuren überführt wurden, wurde in beiden Fällen neben etwas flüssiger Säure als Hauptprodukt die krystallisierte Hexahydro-p-toluylsäure erhalten.

Auch bei der direkten Hydrierung der p-Toluylsäure war das Resultat nicht völlig befriedigend. Wohl wurde dieselbe glatte Wasserstoffaufnahme, wie bei der o-Toluylsäure erzielt, doch enthielt die in der Hauptsache entstehende flüssige Säure noch feste Säure beigemengt, deren Menge mit der Höhe der Temperatur und der Dauer der Reduktion wesentlich zunahm. Das Gemisch der stereoisomeren Hexahydro-p-Toluylsäuren wurde in beiden Fällen nach der C. Goldschmidtschen Umlagerung völlig in die *krystallisierte 1^c-Methyl-4^t-carbonsäure* überführt, so daß auf diese Weise eine einfache Herstellung dieser Säure aus der p-Toluylsäure möglich ist.

Es wurde nun beobachtet, daß, während bei der Hydrierung der p-Toluylsäure eine Umlagerung der cis- in die trans-Form der hydrierten Säure nicht zu vermeiden war, die Amide der hexahydrierten Toluylsäuren sich völlig beständig bei der Hydrierung erwiesen. Dabei stellte sich auch heraus, daß die aromatischen Säureamide überraschend leicht, — schon in einer Stunde, also etwa in der Hälfte der Zeit wie die Toluylsäuren — zu hydrieren waren. Auf diese Weise konnte durch die Hydrierung von p-Toluylsäureamid in saurer Lösung das Amid der 1^c-Methylcyclohexan-4^c-carbonsäure vom Schmelzp. 176—177° dargestellt werden. Dieses Amid wurde nach L. Gattermann mit salpetriger Säure verseift[1]), und die so erhaltene *flüssige Säure* in ihren Methylester umgewandelt, da die freie Säure bei öfterem Destillieren ihren Übergang in die trans-Form durch Er-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1118 (1899).

Digitized by Google

höhung des Siedepunktes angezeigt hatte. Die physikalischen Konstanten der beiden stereoisomeren Methylester zeigen, daß der flüssigen Säure die cis-, und der krystallisierten Säure die trans-Konfiguration zukommt.

Methylester und Amide der beiden stereoisomeren 1-Methylcyclohexan-4-carbonsäuren.

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	Schmelzp. des Amids
Methylester der 1^c-Methylcyclohexan-4^c-carbonsäure . .	198—198,5°	0,9654	1,4459	− 0,04	176-177°
1^c-Methylcyclohexan-4^t-carbonsäure . .	197—197,5°	0,9600	1,4451	+ 0,06	220,5°

Die Bouveaultsche Reduktion der Äthylester der stereoisomeren Hexahydro-p-toluylsäuren zum Carbinol und die Umwandlung desselben zum Aldehyd.

Die schon früher erwähnte leichte Umwandlungsfähigkeit der 1^c-Methylcyclohexan-4^c-carbonsäure machte sich auch bei der Reduktion des Methylesters zum Carbinol geltend, die mit Natrium und absolutem Alkohol, wie früher beschrieben, ausgeführt wurde. Es zeigte sich hierbei, daß aus beiden Methylestern ein und dasselbe Carbinol erhalten wurde, das der stabilen trans-Form entsprechend nur das 1^c-Methylcyclohexan-4^t-carbinol sein konnte. Es zeigte den von Perkin und Pope gefundenen Siedep. 197—198°[1]) und lieferte noch nachstehende Werte: $d_4^{20} = 0{,}9167$, $n_D^{20} = 1{,}4646$, $E\Sigma_D = 0{,}11$.

Der durch Chromsäureoxydation erhaltene Aldehyd hatte den Siedep. 75—76° bei 24 mm, $d_4^{20} = 0{,}8497$, $n_D^{20} = 1{,}4413$, $E\Sigma_D = 0{,}18$. Dieser Aldehyd, dessen Semicarbazon bei 173° schmilzt, ist, entsprechend seiner Ableitung, der *Aldehyd der 1^c-Methylcyclohexan-4^t-carbonsäure.*

[1]) Journ. chem. soc. 93, 1078 (1908).

Digitized by Google

Die Herstellung der Hexahydro-m-toluylsäure.[1])

Bei der Umwandlung der beiden stereoisomeren Methylcyclohexanole-3 über das Jodid in die Carbonsäure wurde nur eine, nämlich die flüssige Form der Methylcyclohexan-3-carbonsäure erhalten, und auch die direkte Hydrierung der m-Toluylsäure und ihres Amids lieferte als Resultat die *eine* bekannte flüssige Form dieser Säure. Irgendein Schluß, ob es sich dabei um die cis- oder trans-Form handelt, kann nach den vorliegenden Ergebnissen noch nicht gezogen werden.

Das Carbinol und der Aldehyd der Hexahydro-m-toluylsäure.[2])

Das durch die Bouveaultsche Reduktion der Hexahydro-m-toluylsäure zu 28 Proz. d. Th. erhaltene 1-Methylcyclohexan-3-Carbinol ist noch nicht beschrieben worden. Es zeigte den Siedep. 198—199° und die Werte für $d_4^{20} = 0{,}9222$, $n_D^{20} = 1{,}4641$ und $E\Sigma_D = -0{,}10$. Das Benzoat des Carbinols wurde als Öl erhalten. Der durch Chromsäureoxydation aus diesem Carbinol erhaltene Aldehyd zeigte den Siedep. 95° bei 34 mm und lieferte ein Semicarbazon vom Schmelzp. 157,5°, ist also mit dem bisher in der Literatur beschriebenen Aldehyd der Hexahydro-m-toluylsäure identisch. Von diesem wurde noch bestimmt $d_4^{20} = 0{,}9086$, $n_D^{20} = 1{,}4447$, $E\Sigma_D = -0{,}03$.

Vergleich der synthetisch erhaltenen Hexahydrotoluylsäure mit der Hepta-Naphthencarbonsäure des kaukasischen Erdöls von Balachany.

Aus einem Gemisch von Naphthensäuren des kaukasischen Petroleums, das ich vor einiger Zeit mit Hrn.

[1]) Markownikow, Journ. prakt. Chem. **49**, 71 (1894); Sernow, Zentralbl. **1898**, I, 498; Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2689 (1912); J. Gutt, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2061 (1907); O. Wallach, diese Annalen **389**, 194 (1912).

[2]) Tschitschibabin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 852 (1904); O. Wallach, diese Annalen **347**, 343 (1906); Darzens u. Lefébure, Compt. Rend. **142**, 714 (1906); Zentralbl. **1906**, I, 1423.

Digitized by Google

A. Ardan[1]) untersucht habe, wurden neben einer größeren Menge der Octo- und Nono-Naphthencarbonsäure durch fraktionierte Destillation 7 g einer Säure vom Siedep. 235—240° isoliert, welche die Zusammensetzung der Hepta-Naphthencarbonsäure $C_7H_{13}COOH$ zeigte. Da der Siedepunkt der natürlichen Säure und ihres Methylesters mit dem der beiden stereoisomeren Hexahydro-o-toluylsäuren annähernd übereinstimmte, schien es nicht aussichtslos zu prüfen, ob die natürliche Hepta-Naphthencarbonsäure mit einer der synthetisch erhaltenen Hexahydrotoluylsäuren identifiziert werden könnte.

Für diesen Vergleich sprach auch eine Beobachtung von O. Aschan[2]), dessen Hepta-Naphthencarbonsäure, die sich zwar durch die physikalischen Konstanten von der hier beschriebenen nicht unwesentlich unterscheidet, mit Jodwasserstoff zu dem Octo-Naphthen — das als 1,3-Dimethylcyclohexan bekannt ist — reduziert hat. Zum Vergleich wurde noch das Amid unserer Hepta-Naphthencarbonsäure hergestellt, das bis zur Schmelzpunktkonstanz krystallisiert, bei 126° schmolz. Andererseits wurden Dichte, Brechungsindex und Molrefraktion des Methylesters ermittelt, wobei sich zeigte, daß die letztgenannten Konstanten völlig aus dem Rahmen der für die Hexahydro-toluylsäuren bestimmten Werte fallen.

Nachdem damit die Frage eines 6-Ringes für die Hepta-Naphthencarbonsäure ausscheidet, wird die Annahme, daß sie das Derivat eines Pentamethylens ist, wahrscheinlich, zumal die Dichte der natürlichen und synthetischen Methylester in demselben Sinne und ungefähr mit denselben Werten differieren wie das Methylpentamethylen $d_4^{20} = 0{,}7471$ und das Hexahydrobenzol[3]) $d_4^{20} = 0{,}7788$. Die Annahme eines 5 gliedrigen Ringes bei der

---

[1]) Inaug.-Dissert. Karlsruhe i. B. 1913. Über Naphthene und Naphthensäuren.

[2]) Diese Annalen **324**, 19 (1902).

[3]) Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2802 (1901); **35**, 2686 (1902).

Digitized by Google

Methylester der	Siedepunkt	$d_4^{t°}$	$n_D^{t°}$	$E\,\Sigma_D$	Schmelzp. des Amids
Hepta-Naphthencarbonsäure	190—192°	0,926	1,4328	+0,39	126°
1°-Methylcyclohexan-2°-carbonsäure . .	191—192°	0,970	1,4476	−0,09	152-153°
1°-Methylcyclohexan-2ᵗ-carbonsäure . .	190,5°	0,957	1,4440	+0,09	180°
1°-Methylcyclohexan-3-carbonsäure . .	193—194°	0,9562	1,4420	+0,02	158°
1°-Methylcyclohexan-4°-carbonsäure . .	198—198,5°	0,9654	1,4459	−0,04	176-177°
1°-Methylcyclohexan-4ᵗ-carbonsäure . .	197—197,5°	0,960	1,4451	+0,06	120,5°

Hepta-Naphthencarbonsäure wird auch durch die Angaben Markownikows[1]) über die Hexa-Naphthencarbonsäure unterstützt, der durch den Hofmannschen Abbau des Amids dieser Säure zu einem Amin des Pentamethylens gelangt war.

Schlußfolgerung. Durch die vorstehende Arbeit sind eine Reihe zum Teil neuer cyclischer Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren hergestellt und ihrer Konfiguration nach bestimmt worden. Die eingangs erwähnte Regel, welche sich in voller Konsequenz bei den Hexahydro-o-toluylsäuren und ihren Derivaten bestätigen ließ, erleidet bei den entsprechenden m- und p-Derivaten durch die Umlagerungsfähigkeit der cis-Modifikation eine gewisse Einschränkung. Man kann in Berücksichtigung dieses Umstandes sagen: Besteht die theoretische Möglichkeit, einen ungesättigten cyclischen Stoff durch Hydrierung in stereoisomere Polymethylene umzuwandeln, so entstehen — falls nicht besonders labile Konfigurationen gebildet werden — bei der Reduktion in saurer Lösung vorwiegend die cis- und bei der Reduktion in neutralen und alkalischen Medien vorwiegend die trans-Modifikationen der Polymethylene.

[1]) Diese Annalen 307, 367 (1899).

Digitized by Google

Versuche

(gemeinsam mit den Herren H. Häuber[1]) und R. Schönfelder.[2])

A. Über die beiden stereisomeren Hexahydro-o-toluylsäuren, ihre Carbinole und Aldehyde.

I. Die Herstellung der 1°-Methylcyclohexan-2°-carbonsäure.

a) Aus o-Kresol.

1. Die Ketonhydrierung des o-Kresols (H.). 60 g o-Kresol vom Siedep. 190,8° (korr.) wurden in 400 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 1,6 g Platin und 17,6 g Gummi arabicum) suspendiert. Dieses Gemisch wurde auf 70—80° erwärmt und der Einwirkung des Wasserstoffs bei 2—3 Atm. Überdruck unterworfen. Nach $1^1/_2$ Stunden waren an Stelle der für 2 Mol = 24,8 Liter berechneten 26 Liter Wasserstoff aufgenommen worden, worauf eine weitere Absorption nicht mehr erfolgte. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht, das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert und ausgesalzen. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit konz. Bisulfitlösung fiel ein dicker Brei der Ketonbisulfitverbindung aus, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Das durch Kochen mit Sodalösung frei gemachte Keton wurde mit Äther aufgenommen und über geglühter Pottasche getrocknet. Ausbeute 50 g = 80 Proz. 1-Methylcyclohexanon-2 vom Siedep. 165—165,5° (korr.).

0,1784 g Subst.: 0,4894 g CO_2, 0,1722 g H_2O.

$C_7H_{12}O$ (112)	Ber. C 75,0	H 10,7
	Gef. „ 74,8	„ 10,8

Semicarbazon, Krystalle aus Alkohol vom Schmelzpunkt 191°.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B., Isomerien der Hexamethylene (1920).

[2]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B., Stereoisomerie cyclischer Carbonsäuren, Alkohole und Aldehyde (1922).

Digitized by Google

0,1286 g Subst.: 0,2668 g CO_2, 0,1003 g H_2O. — 0,1825 g Subst.: 29,0 ccm N bei 15° und 738 mm.

$C_8H_{15}ON_3$ (169)	Ber.	C 56,8	H 8,9	N 24,8
	Gef.	„ 56,6	„ 8,7	„ 24,76

Der Äther, mit welchem die Bisulfitverbindung des Ketons gewaschen wurde, enthielt noch 3 g = 5 Proz. d. Th. Methylcyclohexanol vom Siedep. 166—167°, das sich noch durch sein Phenylurethan vom Schmelzp. 104 bis 105° als 2^c-Oxy-1^t-Methylcyclohexan erwies.

2. 2^c-Oxy-1^c-methylcyclohexan, aus 1-Methylcyclohexanon-2 in saurer Lösung. 5 g 1-Methylcyclohexanon-2 vom Siedep. 165—165,5° wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 5 ccm einer Platinchlorwasserstoffsäurelösung (enthaltend 0,3 g Platin) und 45 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0,2 g Platin und 3 g Gummi arabicum) versetzt. Das auf 65° vorgewärmte Reaktionsgemisch nahm bei der Hydrierung in 15 Min. 1,16 Liter Wasserstoff auf (berechnet 1,04 Liter). Das mit Wasserdampf destillierte Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, mit Bisulfit geschüttelt und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers destilliert. Die mentholartig riechende Flüssigkeit zeigte den Siedep. 169,5—170,5° (korr.).

0,2188 g Subst.: 0,5899 g CO_2, 0,2379 g H_2O.

$C_7H_{14}O$ (114)	Ber.	C 73,7	H 12,3
	Gef.	„ 73,53	„ 12,08.

Phenylurethan, derbe Krystalle aus Alkohol oder Wasser vom Schmelzp. 95°.

0,1997 g Subst.: 0,5274 g CO_2, 0,1483 g H_2O. — 0,1783 g Subst.: 9,19 ccm N bei 12° und 740 mm.

$C_{14}H_{19}O_2N$ (233)	Ber.	C 72,10	H 8,20	N 6,00
	Gef.	„ 72,05	„ 8,28	„ 5,87.

Die Ausbeute an diesem zum erstenmal beschriebenen Alkohol, dem 2^c-Oxy-1^c-methylcyclohexan, betrug 3,5 g oder 75 Proz. d. Th.

Aus o-Kresol in saurer Lösung (H). Nunmehr wurden 30 g o-Kresol vom Siedep. 190,8° mit einer Lösung von

Digitized by Google

10 ccm wäßriger Platinchlorwasserstoffsäure (0,7 g Platin), 10 g Gummi arabicum in 80 ccm Wasser, 50 ccm Eisessig, 10 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm kolloider Platinlösung (0,3 g Platin) versetzt. Die Hydrierung erfolgte bei 70° unter 3 Atm. Überdruck und dauerte 2 Stunden, die Wasserstoffaufnahme betrug 19 Liter (berechnet 18,6 Liter). Die Aufarbeitung erfolgte wie früher, eine Ketonbildung wurde auch hier nicht wahrgenommen, die Ausbeute an 2^c-Oxy-1^c-methylcyclohexan betrug 23,5 g oder 76 Proz. d. Th,

3. 2^c-Jod-1^c-methylcyclohexan aus 2^c-Oxy-1^c-methylcyclohexan (S.). 12 g 2^c-Oxy-1^c-methylcyclohexan vom Siedep. 169,5—170,5° wurden mit 100 g rauchender Jodwasserstoffsäure (D = 2,0) 2 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Soda neutralisiert und das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Das Jodid siedete nach der zweiten Destillation konstant bei 96° (30 mm). Ausbeute 15 g = 64 Proz. d. Th.

4. 1^c-Methylcyclohexan-2^c-carbonsäure aus 2^c-Jod-1^c-methylcyclohexan (S.). 15 g 2^c-Jod-1^c-methylcyclohexan wurden in der 10fachen Menge trocknen Äthers gelöst und mit 1,6 g Magnesium versetzt. Der Äther gelangte in kurzer Zeit von selbst zum Sieden und die so eingeleitete Reaktion wurde in 1 stündiger Erwärmung auf dem Wasserbade beendet. Sodann wurde in die von Magnesium abfiltrierte ätherische Lösung $^1/_2$ Stunde lang trockne Kohlensäure eingeleitet, worauf die in festen Klumpen abgeschiedene Magnesiumverbindung nach Zusatz von Eis und Salzsäure zersetzt wurde. Zunächst wurde die alkalisch gemachte Lösung zur Entfernung eines weder in Alkalien noch in Säuren löslichen Nebenproduktes ausgeäthert, worauf sich beim Neutralisieren mit Schwefelsäure eine Säure abschied, die in Äther aufgenommen und mit geglühtem Glaubersalz getrocknet wurde. Ausbeute 2,3 g flüssige Säure vom Siedep. 238,5—240°. Die Säure ließ sich mit Methyl-

Digitized by Google

alkohol unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure leicht in einen Methylester vom Siedep. 191—192° umwandeln. Aus dem mit Thionylchlorid aus der Säure hergestellten Chlorid wurde mit Ammoniak ein Amid erhalten, das aus Alkohol krystalliert den Schmelzp. 152—153° zeigte. Langsam in gekühltes Anilin eingetropft gab das Chlorid ein Anilid, das aus Wasser krystallisiert den Schmelzp. 106° zeigte.

Amid.

0,1647 g Subst.: 0,4096 g CO_2, 0,1592 g H_2O. — 0,1427 g Subst.: 12,2 ccm N bei 17° und 748 mm.

$C_8H_{15}ON$ (141)	Ber. C 68,0	H 10,7	N 9,9
	Gef. „ 67,8	„ 10,8	„ 9,7.

Anilid.

0,1425 g Subst.: 8,1 ccm N bei 20° und 738 mm.

$C_{14}H_{19}ON$ (217)	Ber. N 6,46
	Gef. „ 6,30.

b) Aus o-Toluylsäure (durch Platinkatalyse in saurer Lösung mit kombinierten Schutzkolloiden) (S.).

1. Die Hydrierung der Benzoesäure zu Hexahydro-benzoesäure. 1,5 g reine Gelatine wurden auf dem Wasserbade in 50 ccm Wasser aufgelöst und sodann in eine kochende Lösung von 4 g Platinchlorwasserstoffsäure in 50 ccm Eisessig eingetragen (bei niedriger Temperatur scheidet sich ein Teil der Gelatine in Form schwer löslicher Knollen aus). Nach dem Erkalten der Lösung wurden derselben 25 ccm kolloide Platinlösung (enthaltend 0,2 g Platin und 1,2 g Gummi arabicum) zugefügt. Sodann wurden 40 g Benzoesäure in 150 ccm Eisessig gelöst und beide Flüssigkeiten, auf 50° erwärmt, zusammengegossen. Die Hydrierung, welche bei 3 Atm. Überdruck und einer Temperatur von 70° ausgeführt wurde, war in 2 Stunden beendet. Die Absorption betrug 22,25 Liter (berechnet 22,03 Liter) Wasserstoff. Das Platin wurde durch Behandeln der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf niedergeschlagen und abfiltriert, die Lösung angesäuert und

Digitized by Google

die ausgeschiedene Säure ausgeäthert. Nach der zweiten Destillation erstarrte das bei 233—234° konstant siedende Destillat der Hexahydro-benzoesäure zu einer Krystallmasse vom Schmelzp. 29°. Ausbeute 35 g = 83 Proz. d. Th.

2. Die Hydrierung der o-Toluylsäure zu 1°-Methylcyclohexan-2°-carbonsäure. Da die Toluylsäuren schwerer wie die Benzoesäuren zu hydrieren sind, wurde in gleicher Weise eine größere Platinkonzentration angewendet. Auf 30 g o-Toluylsäure wurden 4 g Platinchlorwasserstoffsäure (und dementsprechend 3 g Gelatine und 3 g Gummi arabicum) angewendet. Unter diesen Bedingungen verlief die Reaktion äußerst glatt und war in 1 $^3/_4$ Stunden beendet. Es wurden 26 g = 83 Proz. d. Th. einer zwischen 238—240° siedenden Säure erhalten, die sich auch durch ihren Methylester, ihr Amid und Anilid als 1°-Methylcyclohexan-2°-carbonsäure zu erkennen gab.

II. 1°-Methylcyclohexan-2°-carbinol aus 1°-Methylcyclohexan-2°-carbonsäure (S.).

1. Äthylester. 26 g 1°-Methylcyclohexan-2°-carbonsäure wurden in der 3 fachen Menge absolutem Äthylalkohol gelöst und nach Zusatz von 5 g konz. Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Ausbeute 28 g Äthylester.

2. Reduktion des Äthylesters in wasserfreiem Äthylalkohol mit Natrium. 28 g Äthylester wurden mit 200 ccm wasserfreiem Äthylalkohol (Behandlung des 96 prozentigen Alkohols mit Ätzkalk und Bariumoxyd) gelöst und diese Lösung in kleinen Portionen auf 28 g Natrium gegossen, das in einem Rundkolben auf 80° erhitzt wurde. Die Temperntur der Lösung wurde sodann bis zum Sieden gesteigert, wobei noch zur völligen Lösung des Natriums etwa 100 g absoluter Alkohol zugesetzt wurde. Nach dem Erkalten wurde 1 Liter Wasser zugefügt, mit Äther versetzt, der Äthylalkohol aus der ätherischen Lösung mit Wasser ausgewaschen und das

Digitized by Google

Carbinol aus der ätherischen Lösung isoliert. Der Siedepunkt war nach der zweiten Destillation 188—189°, die Ausbeute 8 g = 38 Proz. d. Th. Mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung wurde ein öliges Benzoat erhalten.

Carbinol:
0,1543 g Subst.: 0,4240 g CO_2, 0,1741 g H_2O.

$C_8H_{16}O$ (128)	Ber.	C 75,0	H 12,5
	Gef.	„ 74,9	„ 12,6.

Die wäßrige, alkalische Lösung schied nach dem Ansäuren noch 10 g flüssige Hexahydro-o-toluylsäure ab.

III. Aldehyd der 1°-Methylcyclohexan-2°-carbonsäure (S.).

20 g 1°-Methylcyclohexan-2°-carbinol vom Siedep. 188 bis 189°, gelöst in 100 g Eisessig, wurden auf 0° abgekühlt zu einer ebenfalls gekühlten Lösung von 10,7 g Chromsäure, 6 g Wasser und 83 g Eisessig derart zugegeben, daß die Temperatur nicht über 30° stieg. Dann wurde mit Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt und der Aldehyd mit Wasserdämpfen abgeblasen. Er wurde aus dem Destillat mit Äther aufgenommen, die Essigsäure mit Carbonat neutralisiert und die ätherische Lösung unter Eiskühlung mit Bisulfit versetzt. Die Bisulfitverbindung des Aldehyds wurde, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas zersetzlich ist, rasch mit Alkohol und Äther gewaschen und mit Soda zersetzt, der mit Wasserdampf destillierte Aldehyd mit Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des getrockneten Äthers im Kohlensäurestrom im Vakuum destilliert. Erhalten wurden 7 g oder 35 Proz. d. Th. des erfrischend riechenden Aldehyds vom Siedep. 70° (24 mm), der bei der Analyse die folgenden Werte zeigte:

0,1829 g Subst.: 0,5105 g CO_2, 0,1824 g H_2O.

$C_8H_{14}O$ (126)	Ber.	C 76,1	H 11,2
	Gef.	„ 76,2	„ 11,3.

Das Semicarbazon, welches aus Essigester bis zur Schmelzpunktkonstanz 137—138° krystallisiert wurde, ergab bei der Stickstoffbestimmung folgende Werte:

Digitized by Google

0,1123 g Subst.: 24 ccm N bei 23° und 743 mm.

$C_9H_{17}ON_3$ (183) Ber. N 23,0
Gef. „ 23,4.

IV. 1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbonsäure.

2^c-Oxy-1^t-methylcyclohexan aus 1-Methylcyclohexanon-2 in alkalischer Lösung (H). 10 g 1-Methylcyclohexanon-2 wurden in 200 ccm Äther gelöst und mit 20 g Natrium (der 5 fachen theoretischen Menge) versetzt. Das Lösen des Natriums wurde durch vorsichtiges Zufließen von Wasser begünstigt. Nach beendeter Reaktion wurde die Natronlauge im Scheidetrichter abgetrennt und die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers zeigt der Alkohol nach zweimaliger Destillation den Siedep. 166—167° korr. und lieferte ein Phenylurethan vom Schmelzp. 105°. Die Ausbeute betrug 11,4 g oder 81 Proz. d. Th.

Aus 1-Methylcyclohexanon in neutraler Lösung (H). 5 g 1-Methylcyclohexanon-2 wurden mit 60 ccm einer kolloiden Platinlösung (enthaltend 0,25 g Platin und 1,5 g Gummi arabicum) bei Zimmertemperatur der Hydrierung unterworfen. Bei 3 Atm. Überdruck wurden in 25 Minuten 1,04 Liter Wasserstoff aufgenommen (berechnet 1,05 Liter). Erhalten wurden 4 g = 80 Proz. d. Th. 2^c-Oxy-1^t-methylcyclohexan vom Siedep. 166—167°, dessen Phenylurethan bei 105° schmolz.

Aus o-Kresol in neutraler Lösung (H). Es wurden 30 g o-Kresol in gleicher Weise mit 60 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0,8 g Platin und 8 g Gummi arabicum) unter 3 Atm. Überdruck bei Zimmertemperatur hydriert. In 3 Stunden waren 18,65 Liter Wasserstoff (an Stelle der berechneten 18,60 Liter) aufgenommen worden. Das mit Bisulfit geschüttelte Destillat gab keine Ketonreaktion. Nach dem Trocknen mit Pottasche wurde der Alkohol destilliert. Siedep. 166,2—166,7°, Ausbeute 25 g = 80 Proz. d. Th.

Digitized by Google

0,2052 g Subst.: 0,5530 g CO_2, 0,2235 g H_2O.

$C_7H_{14}O$ (114)	Ber. C 73,7	H 12,3
	Gef. „ 73,5	„ 12,1.

Das aus Wasser und Alkohol krystallisierte Phenylurethan vom Schmelzp. 105° zeigte bei der Analyse folgende Werte:

0,2027 g Subst.: 0,5350 g CO_2, 0,1504 g H_2O. — 0,1623 g Subst.: 8,2 ccm N bei 13° und 738 mm.

$C_{14}H_{19}O_2N$ (233)	Ber. C 72,1	H 8,2	N 6,0
	Gef. „ 72,0	„ 8,3	„ 5,9.

1-Methylcyclohexan-2^t-carbonsäure aus 2^c-Oxy-1^t-Methylcyclohexan (S.). Die Herstellung des Jodids aus 2^c-Oxy-1^c-methylcyclohexan und die Umwandlung in die 1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbonsäure erfolgte genau so, wie die vorher beschriebene Umwandlung des 2^c-Oxy-methylcyclohexans in die cis-Hexahydro-toluylsäure. Bei der Neutralisation der wäßrig alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich eine zu Krystallen erstarrende Säure ab, welche, den Literaturangaben entsprechend, den Schmelzp. 52° und den Siedep. 241—242° zeigte. Das mit Thionylchlorid daraus hergestellte Chlorid lieferte ein Amid vom Schmelzp. 180° und ein Anilid vom Schmelzp. 152°. Der Methylester siedete von 191—192°. Die Ausbeute an 1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbonsäure betrug 20 Proz. des angewandten Alkohols.

Durch Umlagerung. In 20 g zum Sieden erhitzte 1^c-Methylcyclohexan-2^c-carbonsäure wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet. Beim Erkalten schied sich in quantitativer Ausbeute die 1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbonsäure in fester Form ab, die aus Wasser Krystalle vom Schmelzp. 51—52° ergaben.

V. 1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbinol aus der 1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbonsäure (S.).

Das 1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbinol wurde in analoger Weise wie seine cis-Verbindung durch die Re-

Digitized by Google

duktion seines Äthylesters mit Natrium aus der 1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbonsäure hergestellt. Das Carbinol siedete konstant zwischen 192—192,5° und lieferte nach Schotten-Baumann benzoyliert, ein öliges Benzoat.

0,1174 g Subst.: 0,3228 g CO_2, 0,1334 g H_2O.

$C_8H_{16}O$ (128)	Ber.	C 75,0	H 12,5
	Gef.	„ 74,9	„ 12,7.

VI. Aldehyd der 1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbonsäure (S.).

Aus 20 g 1^c-Methylcyclohexan-2^t-carbinol vom Siedep. 192—192,5° wurden durch die bei der Oxydation des cis-Carbinols beschriebene Chromsäure-Oxydation etwa 5 g eines erfrischend riechenden Öles erhalten, das seinen Siedepunkt unter 24 mm bei 72° zeigte.

0,1718 g Subst.: 0,4794 g CO_2, 0,1729 g H_2O.

$C_8H_{14}O$ (126)	Ber.	C 76,1	H 11,2
	Gef.	„ 76,1	„ 11,2.

Das Semicarbazon zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 152°.

0,1024 g Subst.: 21,4 ccm N bei 24° und 750 mm.

$C_9H_{17}ON_3$ (183)	Ber.	N 23,0
	Gef.	„ 23,0.

B. Die beiden stereoisomeren Hexahydro-p-toluylsäuren. Carbinol und Aldehyd der 1^c-Methylcyclohexan-4^t-carbonsäure.

1^c-Methylcyclohexan-4^c-carbonsäure durch Hydrierung des p-Toluylsäureamids (S.).

40 g aus p-Toluidin hergestelltes p-Tolunitril vom Schmelzp. 38° wurden in 400 g konz. Schwefelsäure gelöst, wobei die Temperatur auf etwa 70° stieg. Nach 12 stündigem Stehen wurde diese Lösung langsam in 1 Liter Wasser eingetragen und das ausgeschiedene Amid aus Wasser krystallisiert. Die erhaltenen 35 g p-Toluylsäureamid vom Schmelzp. 180° wurden in einer Lösung von 4 g Platinchlorwasserstoffsäure, 100 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0,5 g Platin und 3 g Gummi

Digitized by Google

arabicum) 2 g Gelatine, 150 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser der Hydrierung unterworfen. Die Menge von Gelatine war hierbei so gering gewählt worden, um das Platin nach erfolgter Hydrierung zur Ausfällung zu bringen. Als nach 1 Stunde die bei 50° durchgeführte Hydrierung beendet war, wobei 21,3 Liter Wasserstoff (an Stelle der berechneten 20,9 Liter) absorbiert wurden, wurde die Lösung noch 2 Stunden weiter geschüttelt, worauf das Platin in feinen Partikelchen völlig ausgefällt und von der klaren Lösung abfiltriert werden konnte. Nach der Neutralisation der sauren Lösung mit Natronlauge schied sich das Reaktionsprodukt in feinen Nadeln aus, die, aus Alkohol krystallisiert, den Schmelzp. 176 bis 177° zeigten. Ausbeute 35 g = 96 Proz. d. Th.

Verseifung des Amids. 35 g 1^c-Methylcyclohexan-4^c-carbonsäureamid wurden in einer Mischung von 100 ccm konz. Schwefelsäure und 400 ccm Wasser gelöst, und in die auf 90° erwärmte Lösung eine Auflösung von 35 g Natriumnitrit in 250 ccm Wasser in dünnem Strahle eingetragen. Hierbei schied sich unter Abgabe der braunen Stickoxyddämpfe die freie Säure aus der Flüssigkeit aus, welche in Äther aufgenommen wurde. Nach Verdampfen des getrockneten Äthers verblieben 20 g flüssige Säure, die selbst nach langem Stehen keine Krystalle mehr abschieden. Durch Behandlung dieser Säure mit Methylalkohol unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure wurde der Methylester der 1^c-Methylcyclohexan-4^c-carbonsäure vom Siedep. 198—198,5° erhalten.

II. 1^c-Methylcyclohexan-4^t-carbonsäure.

1. Aus p-Toluylsäure (S.). Die katalytische Hydrierung der p-Toluylsäure in saurer Lösung verlief wie bei der o-Toluylsäure, nur schied sich nach einigem Stehen aus der flüssigen Säure eine Anzahl fester Krystalle aus, die sich nach der Destillation der Säure noch vermehrten. Dieses Gemisch der cis- und trans-Hexahydro-p-Toluylsäure wurde nach C. Goldschmidt in der

Digitized by Google

Wärme mit Salzsäure behandelt, worauf beim Abkühlen alles zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Das Amid der 1^c-Methylcyclohexan-4^t-carbonsäure schmolz bei 220,5°, der Methylester siedet bei 197—197,5°.

2. Aus p-Kresol (H.), wurden nach dem bereits beschriebenen Verfahren sowohl das 4^c-Oxy-1^c-Methylcyclohexan vom Siedep. 173,5—173,8° hergestellt, dessen Phenylurethan bei 98° schmilzt, wie auch das in neutraler Hydrierung entstehende 4^c-Oxy-1^t-Methylcyclohexan vom Siedep. 172,7—173,1°, dessen Phenylurethan den Schmelzp. 124—125° zeigt.

4^c-Oxy-1^c-methylcyclohexan.

0,2123 g Subst.: 0,5743 g CO_2, 0,2371 g H_2O.

$C_7H_{14}O$ (114)	Ber. C 73,7	H 12,3	
	Gef. „ 73,6	„ 12,5.	

Das Phenylurethan dieses Alkohols, vom Schmelzp. 98°, zeigte bei der Analyse folgende Werte:

0,1924 g Subst.: 0,5091 g CO_2, 0,1384 g H_2O. — 0,1732 g Subst.: 9,0 ccm N bei 13° und 738 mm.

$C_{14}H_{19}O_2N$ (233)	Ber. C 72,1	H 8,2	N 6,0
	Gef. „ 72,1	„ 8,07	„ 5,9.

4^c-Oxy-1^t-methylcyclohexan.

0,2163 g Subst.: 0,5837 g CO_2, 0,2397 g H_2O.

$C_7H_{14}O$ (114)	Ber. C 73,7	H 12,3	
	Gef. „ 73,6	„ 12,4.	

Das Phenylurethan dieses Alkohols, vom Schmelzp. 124—125°, zeigte bei der Analyse folgende Werte:

0,1594 g Subst.: 0,4214 g CO_2, 0,1161 g H_2O. — 0,1923 g Subst.: 10,4 ccm N bei 12° und 740 mm.

$C_{14}H_{19}O_2N$ (233)	Ber. C 72,1	H 8,2	N 6,0
	Gef. „ 72,1	„ 8,12	„ 6,2.

Beide Alkohole wurden, wie früher beschrieben, über das Jodid in die Carbonsäure umgewandelt, wobei in beiden Fällen dieselbe Säure vom Schmelzp. 52° erhalten wurde.

Digitized by Google

III. 1c-Methylcyclohexan-4t-carbinol und Aldehyd der 1c-Methylcyclohexan-4t-carbonsäure (S.).

Es zeigte sich, daß die stereoisomeren Äthylester der cis- und trans-Hexahydro-p-Toluylsäure bei der Bouveaultschen Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol ein und dasselbe Carbinol ergaben, das durch seinen Siedep. 197,5—198,5°, sowie durch seine im theoretischen Teil angegebenen physikalischen Konstanten charakterisiert ist. Aus 28 g Äthylester wurden 8 g = 38 Proz. d. Th. 1c-Methylcyclohexan-4t-carbinol erhalten. Das Benzoat des Carbinols ist ölig.

1c-Methylcyclohexan-4t-carbinol.

0,1024 g Subst.: 0,2817 g CO_2, 0,1152 g H_2O.

$C_8H_{16}O$ (128)	Ber.	C 75,0	H 12,5
	Gef.	„ 75,0	„ 12,6.

Durch die bereits bei den stereoisomeren 1-Methylcyclohexan-2-carbinolen beschriebene Chromsäure-Oxydation wurde das trans-1,4-Carbinol zu 25 Proz. d. Th. zum Aldehyd der 1c-Methylcyclohexan-4t-carbonsäure umgewandelt. Bei Anwendung von 20 g Carbinol wurden 1,7 g 1c-Methylcyclohexan-4t-carbonsäure zurückgewonnen. Der Aldehyd zeigte den Siedep. 75—76° (24 mm) und gab ein Semicarbazon vom Schmelzp. 183°.

Aldehyd der 1c-Methylcyclohexan-4t-carbonsäure.

0,1421 g Subst.: 0,3982 g CO_2, 0,1433 g H_2O.

$C_8H_{14}O$ (126)	Ber.	C 76,1	H 11,2
	Gef.	„ 76,4	„ 11,3.

Semicarbazon.

0,0924 g Subst.: 18,5 ccm N bei 18° und 752 mm.

$C_9H_{17}ON_3$ (183)	Ber.	N 23,0
	Gef.	„ 22,8.

C. 1-Methylcyclohexan-3-carbonsäure, ihr Carbinol und Aldehyd (S.).

1. Hexahydro-m-toluylsäure.

Die m-Toluylsäure — hergestellt aus m-Toluidin vom Schmelzp. 203° — wurde in saurer Lösung mit

Digitized by Google

kolloidem Platin, wie bei der o-Toluylsäure beschrieben, hydriert. Aus 30 g m-Toluylsäure wurden auf diese Weise 27 g Methylcyclohexan-3-carbonsäure erhalten, die unter 20 mm Druck bei 138° siedete. Der Methylester zeigte den Siedep. 193—194° und das Amid schmolz bei 158°. Dieselbe flüssige Säure wurde aus dem 3^c-Oxy-1^c-methylcyclohexan vom Siedep. 174,6—175° (Phenylurethan, Schmelzp. 98°) und aus dem 3^c-Oxy-1^t-methylcyclohexan vom Siedep. 171,5—172,5° (Phenylurethan, Schmelzp. 96—97°) erhalten, die durch saure, bzw. neutrale katalytische Platinreduktion des m-Kresols hergestellt worden waren.

3^c-Oxy-1^c-Methylcyclohexan (H.).

0,2105 g Subst.: 0,5701 g CO_2, 0,2267 g H_2O.

$C_7H_{14}O$ (114)	Ber.	C 73,7	H 12,3
	Gef.	„ 73,87	„ 12,0.

Das Phenylurethan dieses Alkohols, vom Schmelzp. 91°, zeigte bei der Analyse folgende Werte:

0,1910 g Subst.: 0,5063 g CO_2, 0,1390 g H_2O. — 0,1832 g Subst.: 9,6 ccm N bei 12° und 740 mm.

$C_{14}H_{19}O_2N$ (233)	Ber.	C 72,1	H 8,2	N 6,0
	Gef.	„ 72,3	„ 8,15	„ 6,0.

3^c-Oxy-1^t-Methylcyclohexan (H.).

0,1982 g Subst.: 0,5368 g CO_2, 0,2142 g H_2O.

$C_7H_{14}O$ (114)	Ber.	C 73,7	H 12,3
	Gef.	„ 73,8	„ 12,0.

Das Phenylurethan dieses Alkohols, vom Schmelzp. 76°, ergab die Werte:

0,1354 g Subst.: 0,3568 g CO_2, 0,1005 g H_2O. — 0,1523 g Subst.: 8,1 ccm N bei 13° und 738 mm.

$C_{14}H_{19}O_2N$ (233)	Ber.	C 72,1	H 8,2	N 6,0
	Gef.	„ 71,9	„ 8,3	„ 6,07.

Zur Überführung in die Säure wurden die beiden Alkohole mit Jodwasserstoff in das Jodid umgewandelt; dieses destillierte unter 20 mm Druck bei 90° und ergab bei der Grignardierung und Kohlensäurebehandlung dieselbe flüssige Säure. Eine Behandlung dieser flüssigen

Digitized by Google

Säure nach Goldschmidt mit Salzsäure war ohne Einfluß auf eine Umlagerung derselben, es konnte keine Änderung der physikalischen Konstanten festgestellt werden.

II. Carbinol und Aldehyd der Hexahydro-m-toluylsäure.

Das durch Reduktion des Äthylesters der Hexahydro-m-toluylsäure mit Natrium und absolutem Alkohol erhaltene Carbinol siedete von 198—199° und lieferte ein öliges Benzoat.

Carbinol.

0,1231 g Subst.: 0,3394 g CO_2, 0,1391 g H_2O.

$C_9H_{16}O$ (128)	Ber.	C 75,0	H 12,5
	Gef.	„ 75,1	„ 12,6.

Der durch Chromsäureoxydation erhaltene Aldehyd siedete unter 35 mm Druck bei 95° und lieferte ein Semicarbazon, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 175,5° krystallisierte.

Aldehyd: $d_4^{19} = 0{,}9086$, $n_D^{20} = 1{,}4447$, $E\Sigma_D = -0{,}03$.

0,2014 g Subst.: 0,5614 g CO_2, 0,2018 g H_2O.

$C_9H_{14}O$ (126)	Ber.	C 76,1	H 11,1
	Gef.	„ 76,1	„ 11,1.

Semicarbazon.

0,1302 g Subst.: 26,7 ccm N bei 21° und 761 mm.

$C_9H_{17}ON_3$ (183)	Ber.	N 23,0
	Gef.	„ 23,1.

D. Untersuchung der Hepta-Naphthencarbonsäure des Erdöls von Balachany (S).

Aus dem Gemisch der Naphthensäuren wurde durch fraktionierte Destillation eine Säure vom Siedep. 235 bis 240° in Menge von 7 g erhalten. Der daraus hergestellte Methylester, welcher bei 190—192° siedete, wurde verseift, worauf die Säure, die sich durch die Analyse als Hepta-Naphthencarbonsäure erwies, folgende physikalische Konstanten zeigte:

Digitized by Google

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$
Hepta-Naphthencarbonsäure	236—238°	0,963	1,4481	+0,73
Methylester der Carbonsäure	190—192°	0,926	1,4328	+0,34

Aus dem mit Thionylchlorid aus der Hepta-Naphthencarbonsäure hergestellten Säurechlorid wurde mit Ammoniak das Amid erhalten, das bis zur Schmelzpunktskonstanz krystallisiert den Schmelzp. 126° zeigte.

0,1423 g Subst.: 0,3522 g CO_2, 0,1394 g H_2O. — 0,1248 g Subst.: 0,3112 g CO_2, 0,1221 g H_2O. — 0,1726 g Subst.: 15,2 ccm N bei 25° und 772 mm.

$C_8H_{15}ON$ (141) Ber. C 68,0 H 10,7 N 9,93
Gef. „ 67,6 67,9 „ 10,9 10,9 „ 9,9.

Einige Beiträge zur Kenntnis der organischen Arsenverbindungen;

von *Heinrich Wieland.*

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1922.)

Es werden im folgenden die Resultate einiger Untersuchungen mitgeteilt, die gemeinsam mit den Herren A. Kulenkampff, A. Bloemer, H. Wesche und W. Madelung ausgeführt sind und die teils neue Methoden, teils die Darstellung neuartiger Stoffe auf dem Gebiete der Arsenchemie zum Inhalt haben. Die Arbeiten fallen in den Zeitraum der Jahre 1917 und 1918.

I. Die direkte Einführung von Arsen in den Benzolkern;

von *H. Wieland* und *A. Kulenkampff.*

Für die Synthese primärer und sekundärer aromatischer Arsinsäuren hat sich das Verfahren von Bart[1]),

[1]) D.R.P. 250264, Friedl. X, 1256. S. auch A. 429, 55ff. (1922).

Digitized by Google

nach dem Diazoverbindungen mit Arsenit oder Arylarsinoxyd kombiniert werden, als sehr fruchtbar erwiesen. Eine Arsenierng des Benzolkerns im Benzol selbst, analog der Sulfurierung und Nitrierung durch Kondensation des Kohlenwasserstoffs mit Arsenik oder Arsensäure gelingt nicht.

Die Friedel-Craftssche Reaktion ist von Michaelis[1]) im Verlauf seiner grundlegenden Arsenarbeiten versucht worden, mit dem Ziel, Benzol und Arsentrichlorid zu Phenylarsindichlorid zu vereinigen

$$C_6H_6 + AsCl_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot AsCl_2 + HCl .$$

Während Dimethylanilin sich mit $AsCl_3$ ohne Kondensationsmittel glatt zum entsprechenden primären Arsinchlorid zusammenlegen läßt[2]), versagte Benzol auch bei Anwendung von Aluminiumchlorid.

Wir haben nun gefunden, daß sich Arsen auf dem Wege der Friedel-Craftsschen Reaktion in erträglicher Ausbeute in den Benzolkern einführen läßt, wenn man auf ein Mol Arsentrichlorid 2—3 Mole Aluminiumchlorid einsetzt. Die Umsetzung bleibt nämlich nicht beim *primären Arsinchlorid* stehen, sondern strebt über dieses und das nach ihm sich bildende *Diphenylarsinchlorid* dem Endprodukt, dem *Triphenylarsin* zu. Im besten Fall lassen sich 45% vom Arsentrichlorid mit Benzol vereinigen. Davon sind stark zwei Drittel in Triphenylarsin, der Rest zum größeren Teil in das primäre, zum geringeren in das sekundäre Chlorid übergegangen. Das Resultat zeigt, daß Phenylarsindichlorid und besonders Diphenylarsinchlorid der Kondensation nach Friedel-Crafts mit größerer Geschwindigkeit Folge leisten, als Arsentrichlorid selbst.

Die aromatischen Arsenverbindungen werden durch Aluminiumchlorid in unübersichtlicher Weise zersetzt; es entsteht bei der Reaktion viel metallisches Arsen. Aus diesem Grund kann der Umsatz nicht bis zum Ende ge-

[1]) A. **201**, 191 (1886).

[2]) Michaelis u. Rabinerson, A. **270**, 139 (1892).

Digitized by Google

führt werden. Dazu kommt, daß unter den Bedingungen der Reaktion aus Phenylarsindichlorid teilweise wieder Arsentrichlorid herausgespalten wird, ein Umstand, welcher der glatten Synthese von Diphenylarsinchlorid aus dem primären Chlorid und Benzol im Wege stand.

Beschreibung der Methode.

Als Lösungsmittel wurde stets Benzol verwendet, da sein Ersatz durch Nitrobenzol oder Schwefelkohlenstoff die Ausbeuten verschlechterte. Technisches Aluminiumchlorid ist weit wirksamer als chemisch reines. Alle drei Reaktionsprodukte bilden mit Aluminiumchlorid dunkelbraune Additionsverbindungen, die als schwere Öle ausfallen, das nach und nach einzutragende $AlCl_3$ umhüllen und deshalb fortwährendes kräftiges Rühren erforderlich machen. Am zweckmäßigsten ließ sich die Operation in einem emaillierten Rührkessel ausführen, der außer der Einsatzöffnung für den Rührer ein weites verschließbares Glasrohr zum Einfüllen des Aluminiumchlorids und einen Tubus zum Einsetzen eines Rückflußkühlers trug. An den Kühler war eine geräumige Vorlage angeschlossen, die, mit n-Sodalösung und etwas Methylorange beschickt und nach dem Umschlag der Indicatorfarbe jeweils neu gefüllt, den Umfang der HCl-Entwicklung zu verfolgen erlaubte.

In die kräftig siedende Lösung von 181 g (1 Mol) Arsentrichlorid in 1 kg Benzol wurden unter starkem Rühren im Verlauf von 3 Stunden in Mengen von je 13 g 335 g (2,5 Mol) Aluminiumchlorid eingetragen. Es setzte alsbald die Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, die nach 12stündigem Kochen fast völlig zum Stillstand kam. Es wurden durchschnittlich 2 Mol HCl festgestellt. Der erkaltete Kesselinhalt, der aus zwei Schichten, den schweren dunklen öligen $AlCl_3$-Doppelverbindungen und dem grünlich gefärbten überschüssigen Benzol besteht, wird in einen großen Scheidetrichter auf Eis und konz. Salzsäure gegossen und nach Zugabe von mehr

Digitized by Google

Benzol tüchtig durchgeschüttelt. Von dem jetzt zusammengeballten elementaren Arsen — 30—40% vom As des angewandten $AsCl_3$ — läßt sich die ganze Flüssigkeit leicht absaugen, hierauf trennt man die Salzsäure von der Benzollösung, trocknet diese mit Chlorcalcium und destilliert dann das Benzol ab. Die nachträgliche Sättigung der Benzollösung mit Chlorwasserstoff kann unterbleiben, da bei genügender Konzentration der wäßrigen Salzsäure eine Hydrolyse der organischen Arsinchloride nicht eintritt. Das braune Öl, das von der Benzollösung hinterbleibt, wird im Vakuum fraktioniert destilliert. Es wurden drei Hauptfraktionen aufgefangen. Druck 12 mm.

Fraktion I Siedep. 160—175°,
„ II „ 180—205°,
„ III „ 210—230° (Hauptmenge 218—225°).

Fraktion III erstarrte beim Abkühlen sehr bald und erwies sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als nahezu reines Triphenylarsin. Der Chlorgehalt von Fraktion I und II zeigte an, daß sie der Hauptmenge nach aus Phenylarsindichlorid bzw. Diphenylarsinchlorid bestanden. Damit stimmten auch die Eigenschaften der viel bearbeiteten Substanzen überein.

Bei gut gelungenen Versuchen sind durchschnittlich 30 g an primärem, 6 g an sekundärem Chlorid und 85 g Triphenylarsin erhalten worden. Der Rest des Arsens außer der großen Menge an Metall wurde in der wäßrigen Salzsäure jodometrisch als Arsenik bestimmt, hatte sich also an der Reaktion nicht beteiligt.

Synthese von Triphenylarsin aus Diphenylarsinsäure und Phenylhydrazin.

(Bearbeitet von *W. Madelung.*)

Wenn man in Phenylhydrazin (11 g), das auf dem Wasserbad erwärmt wird, langsam Diphenylarsinsäure (26 g) einträgt, so findet unter lebhafter Stickstoffentwicklung alsbaldige Umsetzung statt. Nachdem alles zugefügt ist, erhitzt man die Schmelze noch einige Minuten

Digitized by Google

im Ölbad auf 150°. Beim Erkalten krystallisiert das entstandene Triphenylarsin zu einer festen Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 20 g der reinen Substanz vom Schmelzp. 58° und von allen Eigenschaften des Triphenylarsins ergab.

Auch aus Phenylarsinsäure wird unter analogen Bedingungen, wenn auch weniger glatt, das tertiäre Arsin gebildet, während Arsensäure selbst lediglich zur arsenigen Säure reduziert wird.

Es ist wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diphenylarsinsäure diese Säure zuerst auf die dreiwertige Stufe reduziert wird, daß sich dann eine Kondensation unter Wasserabspaltung vollzieht und daß schließlich die so entstandene As-Hydrazoverbindung, zum Azokörper dehydriert, im Sinne der letzten Gleichung in Triphenylarsin und Stickstoff zerfällt.

$$(C_6H_5)_2As(O)OH + H_2N.NH.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2AsOH + C_6H_6 + N_2 + H_2O.$$

$$(C_6H_5)_2As.OH + H_2N.NH.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2As.NH.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

$$(C_6H_5)_2As.NH.NHC_6H_5 + (C_6H_5)_2As(O)OH \longrightarrow \longrightarrow (C_6H_5)_2As.N=N.C_6H_5 + (C_6H_5)_2AsOH.$$

$$(C_6H_5)_2As.N=N.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2As.C_6H_5 + N_2.$$

II. Arsentrichlorid und Acetylen;

von *H. Wieland* und *A. Bloemer.*

Emil Fischer[1]) hat durch längeres Erhitzen von Behenolsäure mit Arsentrichlorid auf 140° eine Anlagerung des Chlorids an die dreifache Bindung der Säure erreicht. Das Reaktionsprodukt, das ebensowenig wie seine Derivate in reinem krystallisiertem Zustand zu erhalten war, trägt an Stelle des Acetylenkomplexes die Gruppe $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ ($AsCl_2Cl$). Die Übertragung der Reaktion auf einfache Acetylenverbindungen ist Emil Fischer nicht gelungen.

Acetylen selbst setzt sich beim Einleiten in siedendes

[1]) A. 403, 106 (1916).

Digitized by Google

Arsentrichlorid mit diesem nicht um. Da aber das Reaktionbild der ersten Phase der Friedel-Craftsschen Reaktion entspricht[1]), so versprach die Anwendung des für sie wirksamen Katalysators, des Aluminiumchlorids, besseren Erfolg. In der Tat kann man mit seiner Hilfe $AsCl_3$ ziemlich glatt an Acetylen anlagern. Aber die Reaktion bleibt nicht beim ersten Produkt, dem *β-Chlorvinyl-arsindichlorid* stehen, sondern dieses lagert sich an ein zweites Mol Acetylen an unter Bildung von *Di-(β,β'-chlorvinyl)-arsinchlorid*, das wiederum mit Acetylen zu dem tertiären Arsin zusammentritt.

Man gewinnt so in *einer* Operation neben dem Hauptprodukt, dem tertiären Arsin, das primäre und das sekundäre Chlorid, auf Grund folgender Gleichungen:

$$HC{\equiv}CH + AsCl_3 \longrightarrow ClHC{=}CH.AsCl_2,$$
$$ClHC{\equiv}CH.AsCl_2 + HC{\equiv}CH \longrightarrow (ClHC{=}CH)_2{:}AsCl,$$
$$(ClHC{=}CH)_2{:}AsCl + HC{\equiv}CH \longrightarrow (ClHC{=}CH)_3As.$$

Die drei Arsenverbindungen sind bei Zimmertemperatur farblose Öle, die im Vakuum unzersetzt destilliert werden können. Tri-chlorvinyl-arsin krystallisiert bei Eiskühlung und schmilzt dann bei 13°. Sie besitzen einen ungemein charakteristischen, an Geranium erinnernden Geruch. Die beiden Chloride äußern auf die Schleimhäute von Nase und Augen heftige Reizwirkung. Durch starke Alkalien werden sie in Acetylen und arsenige Säure zurückgespalten. Oxydation mit Hydroperoxyd führt die beiden Chloride in die entsprechenden, schön krystallisierten Arsinsäuren $(CHCl{=}CH)As{:}O(OH)_2$ und $(CHCl{=}CH)_2As(O)OH$ über, die durch starkes Alkali ebenfalls leicht in Acetylen und Arsenat zerlegt werden.

Im Jahre 1919, lange nach Abschluß dieser Untersuchung, hat Dafert[2]) über den gleichen Gegenstand berichtet. Er hat aber nur das secundäre Arsinchlorid und dieses in nicht reinem Zustand erhalten und faßt es

[1]) H. Wieland u. L. Bettag, B. **55**, 2246 (1922).
[2]) M. **40**, 313 (1919).

Digitized by Google

als eine molekulare Verbindung von $AsCl_3$ mit 2 Mol Acetylen auf. Dagegen hat Thiele, wie wir einem von ihm verfaßten Bericht entnehmen, als letztes Ergebnis seiner wissenschaftlichen Tätigkeit gleichzeitig mit uns die hier behandelte Reaktion mit den im wesentlichen gleichen Resultaten bearbeitet.

Die Reaktion des Athylens mit Arsentrichlorid und Aluminiumchlorid, bei der das Arsen-isologe des β,β'-Dichlor-diäthyl-sulfids, nämlich die Verbindung $As(CH_2.CH_2Cl)_3$ erwartet wurde, führt zu einem eigenartigen indigoblauen Reaktionsprodukt, dessen nähere Untersuchung interessante theoretische Aufschlüsse erwarten läßt.

In 360 g Arsentrichlorid (2 Mol), zu dem 66,5 g Aluminiumchlorid hinzugefügt waren, wurde unter starkem Rühren gut getrocknetes und gereinigtes Acetylen eingeleitet. Die Gaszuführung erfolgte durch den Rührer, der aus einem unten umgebogenen Glasrohr bestand. Als gelinde Erwärmung und Dunkelfärbung den Beginn der Reaktion anzeigte, wurde mit Eis gekühlt. Nach jeweils 3 Stunden wurden unter ständigem Einleiten von Acetylen noch dreimal je 66,5 g $AlCl_3$ zugegeben. Nach 12 Stunden wurde das dickflüssige dunkelbraune Reaktionsprodukt, das im wesentlichen aus den $AlCl_3$-Doppelverbindungen der enstandenen Arsenderivate besteht, durch Eis gründlich zersetzt, dann wurde mehrfach ausgeäthert, die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Rückstand nach dem Abdampfen des Äthers der Destillation im Vakuum unterworfen. Innerhalb der Grenzen von 80—137° wurden 5 Fraktionen erhalten und zwar

I	von	90—100°	7,5 g
II	„	100—105°	13 „
III	„	105—121°	30 „
IV	„	121—132°	79 „
V	„	133—137°	66 „

Gesamtausbeute 195,5 g.

Fraktion IV und V wurden vereinigt nochmals destil-

Digitized by Google

liert und ergaben innerhalb der Grenzen 118—138° bei 18 mm 70 g eines Gemisches der drei Arsine. Von 140 bis 145° ging als Hauptmenge fast reines Tri-chlorvinyl-arsin über. Das Präparat enthielt noch 1,4 Proz. durch verdünnte Lauge leicht abspaltbares Chlor. Eine letzte sorgfältige Destillation lieferte den Stoff als wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 138°/12 mm. Im Eis erstarrt er zu großen Krystallblumen; der Schmelzpunkt liegt bei 13°.

Analyse. Zur Arsenbestimmung wurde die eingewogene Substanz nach Pringsheim mit Na_2O_2 verbrannt, in der angesäuerten Lösung mit SO_2 die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert und diese mit $^n/_{10}$-Jodlösung titriert.

0,2723 g Subst. verbrauchten 21,5 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung. — 0,5348 g Subst.: 0,5416 g CO_2 und 0,1128 g H_2O.

$C_6H_6Cl_3As$ (259,5)	Ber.	C 27,75	H 2,31	As 28,90
	Gef.	„ 27,63	„ 2,36	„ 28,99

Von verdünntem Hydroperoxyd wird Tri-chlorvinyl-arsin nicht oder nur langsam oxydiert, ziemlich leicht von Salpetersäure (1,4 D). Das Produkt, wohl das Nitrat des tertiären Arsinoxyds, bleibt bei Wasserzusatz gelöst und wird auch mit Alkali nicht ausgeschieden. Mit Wasserdampf ist das Arsin leicht flüchtig. Sein Geruch ist nicht unangenehm, etwa mit dem von Geranien zu vergleichen; er haftet aber mit außerordentlicher Zähigkeit an jedem Material.

Die früher übergegangenen Fraktionen der beiden Destillationen wurden durch mehrfache Wiederholung dieses Prozesses in die beiden Arsinchloride geschieden.

Bei 80—88°/13 mm wurden 9,5 g ziemlich reines Chlorvinyl-arsin-dichlorid aufgefangen, bei 115—120°/11 mm 19 g Di-chlorvinyl-arsin-chlorid. Das völlig reine *primäre Chlorid*, eine wasserklare Flüssigkeit, siedet bei 77—78°/12 mm.

0,1758 g Subst.: 0,0783 g CO_2 und 0,0176 g H_2O. — 0,2920 g Subst.: 27,8 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung. — 0,1556 g Subst.: 0,3226 AgCl.

$C_2H_2Cl_3As$ (207,4)	Ber.	C 11,59	H 0.96	As 36,14	Cl 51,29
	Gef.	„ 12,15	„ 1,12	„ 35,70	„ 51,27

Mit $^n/_{10}$-NaOH werden die zwei Chlorid-Cl-Atome titriert. 0,1989 g (in alkohol. Lösung): 18,76 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. 19,18 ccm.

Digitized by Google

Beim Aufbewahren färbt sich das primäre Chlorid, das frisch destilliert wasserhell ist, braun.

β-Chlorvinyl-arsinsäure. Das Chlorid wird mit dem doppelten Volumen Wasser überschichtet; dann gibt man tropfenweise 20 proz. Hydroperoxyd zu und mäßigt die heftige Reaktion durch gelindes Kühlen. Zum Schluß wird noch kurze Zeit auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten kommt die Arsinsäure in mehr als cm-langen farblosen, glänzenden Lamellen heraus, die Gipskrystallen gleichen. Die Säure läßt sich aus Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisieren. Sie schmilzt bei 129°. Mit Magnesiamixtur gibt sie kein schwer lösliches Doppelsalz. Beim Erhitzen mit überschüssiger Lauge zerfällt sie glatt und vollständig in Arsensäure, HCl und Acetylen. Es zeigt sich hier ebenso wie bei den Arsinen und bei der im nächsten Kapitel beschriebenen Arsenverbindung, daß Arsen an Kohlenstoff, der an einer mehrfachen Bindung beteiligt ist, nur locker haftet, während Alkyl-Arsenverbindungen stabil sind[1]). Aus diesem glatten Zerfall ergab sich eine sehr einfache Bestimmung des Arsens. Mit Methylorange als Indicator titriert sich die Säure scharf einbasisch, mit Phenolphthalein nicht ganz scharf zweibasisch.

0,1108 g Subst.: 5,80 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. 5,94 ccm; mit Phenolphthalein: 11,12 ccm, ber. 11,89.

Die titrierte Säure ergab nach dem Verkochen mit überschüssiger Lauge 0,0912 g $Mg_2As_2O_7$. Ber. As 40,24. Gef. As 39,73.

Di-Chlorvinyl-arsinchlorid. Wasserhelles Öl, schwerer als Wasser, von gleicher Reizwirkung wie das primäre Chlorid. Siedep. 113°/11 mm.

0,1975 g Subst.: 0,1531 g CO_2 und 0,0326 g H_2O. — 0,1833 g Subst.: 0,3418 g AgCl und 0,1204 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_4H_4Cl_3As$ (233,2) Ber. C 20,60 H 1,72 Cl 45,54 As 32,16
Gef. „ 21,15 „ 1,85 „ 46,13 „ 31,71

Einen Teil der Analysen verdanken wir Herrn cand. chem. H. Haussmann.

---

[1]) Auger, C. r. **146**, 1280 (1908).

Digitized by Google

Durch Hydroperoxyd wird auch dieses Chlorid in kräftiger Reaktion zur Arsinsäure oxydiert. Nach dem Eindampfen der Lösung bleibt die *Di-chlorvinyl-arsinsäure* als langsam erstarrendes Öl zurück. Die nach einigem Stehen auf Ton abgepreßten Krystalle kommen aus heißem Wasser in langen, glänzenden Prismen vom Schmelzp. 122° heraus.

0,0857 g Subst.: 3,7 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH (Phenolphtalein)

0,0857 g Subst.: 0,1071 g AgCl.

$C_4H_5O_2Cl_2As$ (231) Ber. Äquivalent 231, Cl 30,74
Gef. „ 232 „ 30,92

III. Über Kakodylcarbid;

von *H. Wieland* und *H. Wesche.*

Während Acetylennatrium mit Kakodylchlorid nicht in Reaktion gebracht werden konnte, gelang die Synthese des Kakodylcarbids glatt durch Umsetzung jenes Chlorids mit Acetylen-dimagnesiumbromid.[1])

$$BrMg.C{\equiv}C.MgBr + 2(CH_3)_2AsCl \longrightarrow (CH_3)_2As.C{\equiv}C.As(CH_3)_2 + MgBr_2 + MgCl_2.$$

Kakodylcarbid ist eine farblose, im Vakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, aber mäßiger Giftigkeit. Der Stoff ist sehr reaktionsfähig. Mit Salpetersäure explodiert er unter Feuererscheinung. Durch Alkalien wird er unter hydrolytischer Abspaltung der Arsenreste in Acetylen zurückverwandelt.

In eine Grignard-Lösung, die aus 8,2 g Magnesium und 38 g Äthylbromid in 100 ccm Äther bereitet ist, leitet man bei Zimmertemperatur scharf getrocknetes und gereinigtes Acetylen ein. Es entweicht Äthan, und nach und nach scheidet sich das gebildete Acetylen-magnesium-bromid als ölige Schicht ab. Nach etwa 4 Stunden ist die Umsetzung erreicht, man führt, um ganz sicher zu sein, das Einleiten in die siedende Lösung eine Stunde lang fort, läßt dann erkalten und läßt jetzt unter

[1]) Jotsitch, Bl. [3] 30, 210 (1903).

Digitized by Google

gutem Umschütteln, ohne Kühlung, 50 g reines Kakodylchlorid mit der Geschwindigkeit zufließen, daß der Äther nicht allzu stürmisch siedet. Zum Schluß wird noch eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, dann zersetzt man das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung durch eingeworfene Eisstücken, klärt mit 55 ccm konz. Salzsäure, hebt die Ätherschicht ab, äthert zweimal nach und destilliert nach dem Trocknen mit Natriumsulfat den hinterbleibenden Rückstand. Goldgelbes Öl 40 g. Die Hauptmenge (23,6 g) geht unter 18—19 mm bei 90—91° über. Die wiederholte Destillation ergibt 21,5 g einer wasserklaren, ganz konstant siedenden Flüssigkeit. Siedep. 84,5° bei 14 mm. Die Substanz ist stark ungesättigt. Da sie mit Salpetersäure heftig explodiert, mußte zur Arsenbestimmung (nach Carius) erst Brom angelagert werden.

0,4209 g Subst.: 0,5561 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_{12}As_2$ Ber. As 64,06 Gef. As 63,77.

Zur Kenntnis des Bixins;

von *J. Herzig* und *F. Faltis.*

(Eingelaufen am 29. Dezember 1922.)

Aus verschiedenen Umständen haben wir[1]) die Formel $C_{26}H_{30}O_4$ für das Bixin erschlossen. Van Hasselt[2]) und Rinkes[3]) haben bei Wiederholung der Versuche die Formel als richtig anerkannt, während Heiduschka und Panzer[4]) auf Grund neuerlicher Analysen die Formel $C_{25}H_{30}O_4$ für wahrscheinlich halten. Indem wir auf unsere Ent-

[1]) M. 35, 997 (1914).

[2]) Chem. Weekblad 13, 429 (1916).

[3]) Chem. Weekblad 12, 998 (1915).

[4]) B. 50, 546 (1917).

Digitized by Google

gegnung[1]) verweisen, möchten wir nur bemerken, daß wir mit Rücksicht auf die dort angeführten Momente uns für berechtigt hielten, unseren weiteren Untersuchungen die Formel $C_{26}H_{30}O_4[C_{25}H_{27}O_3(OCH_3)]$ zugrunde zu legen, wobei höchstens Zweifel über ein Plus oder Minus von zwei Wasserstoffatomen bestehen können.

Eine sehr auffallende und charakteristische Eigenschaft des Bixins ist der außerordentlich ungesättigte Charakter desselben. Die bisher vorliegenden Bestimmungen verschiedener Autoren sprechen für eine Addition von 8 oder 10 Atomen Jod. Die bei den experimentellen Untersuchungen auftretenden Schwierigkeiten sind auf Rechnung der ungesättigten Natur des Bixins gesetzt, und es ist infolgedessen in der Literatur eine Reihe von Reduktionsversuchen beschrieben worden. Als einzig brauchbares Resultat lag bis jetzt nur ein Dihydroderivat vor, welches wir späterhin noch zu behandeln gedenken.

Vorerst haben wir es mit Erfolg versucht, durch Anwendung des katalytischen Verfahrens nach Skita zu vollkommen reduzierten Derivaten zu gelangen. Die Versuche begannen mit Methylbixin $[C_{25}H_{26}O_2(OCH_3)_2]$ und sind dann erst auf das Bixin $[C_{25}H_{27}O_3(OCH_3)]$ selbst ausgedehnt worden. Das Resultat war in beiden Fällen das gleiche und soll hier kurz mitgeteilt werden.

Es entstehen bei dieser Operation in nahezu quantitativer Ausbeute dicke, bei vermindertem Druck fast unzersetzt konstant siedende Flüssigkeiten, deren Analysen die Tatsache deutlich erkennen lassen, daß das Skelett des Bixins erhalten bleibt und daß wahrscheinlich 18 Atome Wasserstoff herangetreten sind. Wie beim Bixin selbst und beim Methylbixin ist auch bei den Hydroderivaten die Zahl der Wasserstoffatome durch die Analyse allein nicht sicher zu ermitteln, da die Differenz für H_2 nur 0,41 Proz. beträgt, doch spricht das gemessene

[1]) B. 50, 927 (1917).

Digitized by Google

Volumen des verbrauchten Wasserstoffes am ehesten für 18 Wasserstoffatome.

Die Hydroderivate[1]) erwiesen sich als sehr widerstandsfähig und es konnte eine glatte, zur Aufklärung der Konstitution brauchbare Aufspaltung nicht erzielt werden. Trotzdem bedeutet die Herstellung der Hydroderivate einen bedeutenden Fortschritt insofern, als die Säurenatur dieser Körper sich leichter nachweisen ließ als bei den nichthydrierten Stoffen.

Daß das Bixin sich mit alkoholischem Kali verseifen läßt, hat schon van Hasselt[2]) nachgewiesen. Daran anschließend, konnten wir die Verseifbarkeit des *Methylbixins* bis zum *Norbixin* beobachten.

Hydrobixin und Hydromethylbixin sind ebenfalls glatt zu Hydronorbixin verseifbar.

Hydronorbixin läßt sich mit Phenolphthalein als Indicator ganz gut titrieren.

Der naheliegenden Annahme zweier Carboxylgruppen stand aber die Tatsache entgegen, daß das Bixin sich mit methylalkoholischer Salzsäure nicht methylieren ließ; aber auch diese Schwierigkeiten fallen bei den Hydroabkömmlingen weg.

Hydronorbixin ist sowohl mit konz. als auch mit 3 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure glatt und quantitativ in Hydromethylbixin umwandelbar. Ebenso leicht und vollständig geht die Esterifizierung des Hydrobixins zu Hydromethylbixin mit 3 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure vor sich.

Durch diese Ergebnisse war die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen im Hydronorbixin, beziehungsweise im Norbixin, sehr wahrscheinlich gemacht und hiermit die

---

[1]) Die schon lange bekannten Dihydroderivate findet man häufig als Hydroderivate bezeichnet. Bei der jetzigen Sachlage wird es sich empfehlen, diese Stoffe streng als Dihydroderivate zu benennen, während für die auf katalytischem Wege erhaltenen hydrierten Substanzen die Bezeichnung als Hydroderivate reserviert bleiben soll.

[2]) R. **30**, 1 (1911).

Digitized by Google

Funktion aller 4 Sauerstoffatome aufgeklärt. Aus diesem Grunde mußten auch alle Versuche, etwa Hydroxyl- oder Carbonylsauerstoffe im Bixin nachzuweisen, ergebnislos verlaufen.

Es sei übrigens erwähnt, daß in den älteren Arbeiten das Bixin ohne Kenntnis von seinem Methoxylgehalt nur mit Rücksicht auf die Analyse seiner Salze als zweibasisch bezeichnet worden war, daß aber erst van Hasselt zeigen konnte, daß das Eintreten des zweiten Metallatoms erst nach Verseifung der Methoxylgruppe vor sich ging. Van Hasselt erklärt aber ausdrücklich daß das Bixin keine Carboxylgruppe enthalte.

Die nächste Aufgabe war nunmehr der Versuch, die Kohlensäure abzuspalten, um den Stammkohlenwasserstoff des Norbixins herzustellen.

Hierüber ist folgendes mitzuteilen. Van Hasselt[1]) hat in seiner schönen Arbeit gezeigt, daß Bixin beim Erhitzen über den Schmelzpunkt m-Xylol abspaltet und daß dabei ein amorphes Produkt zurückbleibt. Er hat diese Reaktion quantitativ verfolgt und aus dem Gewichtsverlust mit Benützung seiner alten, jetzt aufgegebenen Formel die Zersetzungsgleichung $C_{29}H_{34}O_5 = C_8H_{10} + C_{21}H_{24}O_5$ erschlossen. Bei Wiederholung der Versuche konnten wir[2]) seinerzeit ebenfalls die Bildung des Xylols nachweisen, aber der Verlauf der Reaktion ist keineswegs so glatt, wie es sich van Hasselt vorgestellt hatte. Schon in den ersten Anfängen der Zersetzung werden neben Xylol auch methoxylhaltige Produkte abgespalten. Heute können wir ergänzend noch hinzufügen, daß bei dieser Zersetzung auch die Bildung von Kohlensäure konstatiert werden kann.

Auch beim Hydro-norbixin konnten wir eine Kohlensäureentwicklung einwandfrei beobachten, allerdings erst bei höherer Temperatur als beim Bixin. Die Abspaltung

---

[1]) a. a. O.

[2]) M. 35, 1009 (1914)..

Digitized by Google

von Kohlensäure ist aber keineswegs quantitativ und es entsteht dabei ein destillables und ein nicht destillables Produkt. Der flüchtige Anteil unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung nicht sehr stark vom Ausgangsmaterial. Jedenfalls war an eine Darstellung des Stammkohlenwasserstoffs auf diesem Wege nicht zu denken.

Andererseits kann man sehr leicht und in quantitativer Ausbeute ein neutrales Calciumsalz des Hydro-norbixins von der Zusammensetzung $C_{25}H_{44}O_4Ca$ herstellen. Dieses Salz wurde, mit Kalk gemischt, der Destillation unterworfen und lieferte in befriedigender Ausbeute ein Öl, welches sich aber leider als nicht einheitlich erwiesen hat. Trotzdem läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit der Beweis erbringen, daß dieses Öl durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden sein muß, weil die Summe der Werte für den Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff sich der Zahl Hundert sehr stark nähert. Die Hauptfraktion lieferte 83,94 Proz. C und 14,14 Proz. H, während sich für $C_{23}H_{46}$ 85,71 Proz. C und 14,28 Proz. H berechnet. Es ist also nur der Wert für den Kohlenstoffgehalt zu niedrig, was nach den allgemeinen Erfahrungen bei den Bixinabkömmlingen nicht auffallend ist. Im übrigen liegen diese für die Verbindung $C_{23}H_{46}$ zu niederen Kohlenstoffzahlen nahezu in der Mitte zwischen den für den Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{46}$ und das Keton $C_{24}H_{44}O$ theoretisch geforderten. Für das Vorhandensein der beiden Carboxylgruppen wäre aber eigentlich die Bildung des Ketons gerade so beweisend wie die des Kohlenwasserstoffs.

Hervorgehoben mag noch werden, daß bei der Destillation des Kalksalzes gar keine Anzeichen für die Bildung des m-Xylols zu beobachten waren. Man könnte daran denken, daß diese Verbindung sich bei der hohen Temperatur der Destillation im Vakuum der Beobachtung entzogen hat, aber wir halten es für unwahrscheinlich. Die Vorlage war sehr gut gekühlt und wir hätten nach dem Gewicht des destillierten Kalksalzes eine namhafte

Digitized by Google

Menge (1,5 g) Xylol erwarten müssen. Es scheint uns vielmehr nicht unwahrscheinlich, daß für die Abspaltung des Xylols ein gewisser Grad von Ungesättigtheit des Bixinmoleküls notwendig ist. Diese Tatsache tritt uns ja doch auch in einer anderen Form entgegen. Hydrobixin ist im Vakuum unzersetzt flüchtig, während Bixin schon bei der Schmelztemperatur m-Xylol abspaltet.

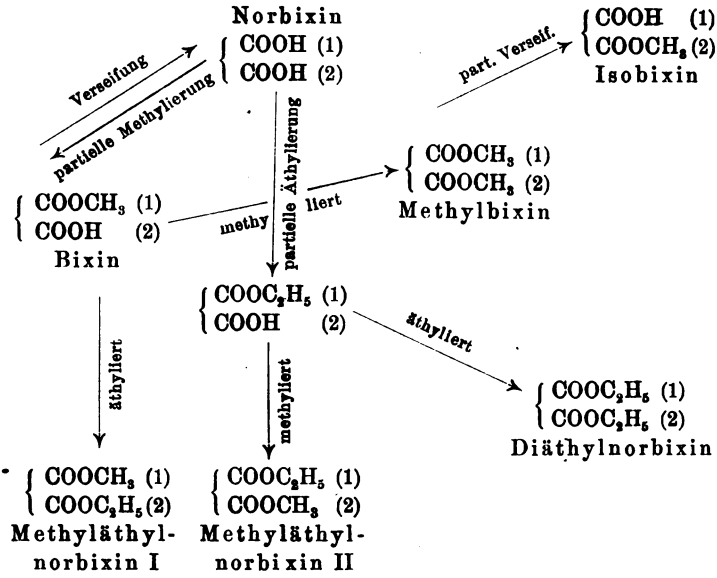
Aus allen bisher erwähnten Tatsachen können wir daher mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß wir das Bixin als den Halbester einer ungesättigten Dicarbonsäure anzusehen haben, deren Neutralester das Methylbixin darstellt.

Die weitere Konstitution dieser Dicarbonsäure ist noch nicht aufgeklärt, doch lassen sich schon manche Vermutungen hegen und als Arbeitshypothesen verwerten. In dieser Richtung sind einzelne Versuche schon im Gange, über deren Resultate sobald als möglich berichtet werden soll.

Zum Schlusse möchten wir noch einen Punkt hervorheben, der schon jetzt zum Teil geklärt ist und für die weiteren Studien voraussichtlich von großer Bedeutung sein dürfte.

In einer schönen Versuchsreihe hat van Hasselt nachgewiesen, daß aus Norbixin durch partielle Methylierung mit Dimethylsulfat das gewöhnliche Bixin, mit Diäthylsulfat ein letzterem entsprechendes Äthyl-norbixin entsteht. Äthyliert man das Bixin und methyliert man das Äthyl-norbixin, so entstehen zwei isomere Äthylmethylnorbixine. Die genetische Beziehung zwischen diesen Körpern sowie dem von van Hasselt gleichfalls dargestellten Isobixin kann man unter der von ihm tatsächlich ausgesprochenen Annahme, daß die beiden Hydroxyle (nach unserer jetzigen Auffassung Carboxyle) unsymmetrisch gelagert und in ihren Funktionen daher *nicht* gleichwertig sind und daß die isomeren Alkylderivate ohne jede Umwandlung des Norbixin-moleküls entstehen, folgendermaßen skizzieren:

Digitized by Google



Wie aus dem experimentellen Teile zu ersehen sein wird, sind außerdem Tatsachen bekannt geworden, welche nur unter Annahme einer Umlagerung des Moleküls des Norbixins erklärt werden können. Durch Behandlung des Norbixins mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht nämlich ein isomeres Methylbixin (Dimethyl-norbixin), während bei Methylierung desselben Norbixins mit Diazomethan das gewöhnliche Methylbixin sich bildet und nur ausnahmsweise einmal in sehr untergeordneter Menge das isomere Methylbixin neben viel vom gewöhnlichen Methylbixin erhalten werden konnte. Auch das diesem isomeren Methylbixin entsprechende Bixin ist von uns erhalten und studiert worden. Es ist verschieden vom gewöhnlichen Bixin und dem Isobixin von van Hasselt und wir wollen es β-Bixin nennen. Es liefert mit Diazomethan glatt unser neues isomeres Methylbixin; letzteres ist daher als β-Methylbixin zu bezeichnen.

Die Bildung eines zweiten isomeren Methylbixins und eines dritten Bixins ist auch bei Annahme eines

Digitized by Google

asymmetrischen Baues des Norbixinmoleküls ohne Umlagerung in demselben nicht zu erklären.

Über die Art dieser Umwandlung können wir uns vorläufig nicht sicher äußern, aber schon die Möglichkeit der Wanderung von Doppelbindungen eröffnet eine reiche Auswahl, zumal im Norbixin sicher deren vier nachgewiesen sind, welche aliphatisch reagieren.

Mit Rücksicht auf das oben Gesagte und auf die außerordentliche Leichtigkeit, mit der diese Umwandlungen vor sich zu gehen scheinen, ist es vielleicht sogar nicht undenkbar, daß das präformierte Norbixinmolekül symmetrisch aufgebaut ist, und daß die verschiedenen isomeren Äther ihr Entstehen den neben der Alkylierung einhergehenden Reaktionen verdanken.

Die in dieser Arbeit vorkommenden experimentellen Daten stammen aus den Dissertationen des Fräulein Bertha Pittner (Wien), des Herrn Friedrich Klein (Wien) und des Herrn Georg Watzinger (Graz).

Experimenteller Teil.

I. Herstellung von Hydro-methylbixin und Hydrobixin (Pittner).

Als Ausgangsmaterial wurde Methylbixin verwendet, welches durch Behandlung von Bixin mit Diazomethan und Umkrystallisieren aus Essigäther sehr leicht in reinem Zustande zu erhalten ist. Das bei allen weiter beschriebenen Operationen in Anwendung gekommene Bixin war nach der Vorschrift von van Hasselt mit den kleinen Modifikationen von Mizzan gewonnen worden.

Als Katalysator wurde ein 5prozentiges Pd-Bariumsulfatpräparat verwendet, auf dessen Eignung zu derartigen Zwecken Späth[1]) aufmerksam machte, da es bis dahin

[1]) M. 41, 80 (1920).

Digitized by Google

hauptsächlich nur beim Ersatz von Halogen durch Wasserstoff in organischen Verbindungen verwendet wurde.

Zur Herstellung des Katalysators wurde folgendermaßen vorgegangen: metallisches Palladium wurde in konz. Salpetersäure gelöst, fünfmal mit konz. Salzsäure eingedampft, dann mit Salzsäure etwas befeuchtet und schließlich in Wasser gelöst. Das nötige Bariumsulfat wurde durch wiederholte Dekantation rein erhalten und die Aufschlemmung von Sulfat dann mit der Palladiumlösung versetzt. Die Mengenverhältnisse waren derart, daß das Palladium 5 Prozent des Gesamtgewichtes betrug. Das Gemisch wurde mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und dann bei Wasserbadtemperatur so lange Wasserstoff eingeleitet, bis der Niederschlag schwarz geworden war. Der Niederschlag auf einem Büchnertrichter abgesaugt und bei 100° getrocknet, behält, gut verschlossen, sehr lange seine Wirksamkeit.

Zur Hydrierung wurde Methylbixin mit dem Palladiumbariumsulfat verrieben, in Eisessig gelöst, bzw. suspendiert, in das Schüttelgefäß (Schüttelente) gebracht, welches an die Wasserstoffbürette des Skitaapparates angeschlossen und unter ungefähr eine halbe Atmosphäre Überdruck gesetzt werden konnte. Die Reduktion ging sehr leicht und rasch vor sich. Man konnte gegen das Ende der Reaktion eine Aufhellung der rotgefärbten Lösung und schließlich eine vollkommene Entfärbung beobachten. Die Versuchsanordnung gestattete auch die quantitative Messung des verbrauchten Wasserstoffvolums. Die auf diesem Wege gefundenen Werte ließen sich am besten mit der Zahl von achtzehn herangetretenen Wasserstoffatomen in Übereinstimmung bringen. Um von einigen Beobachtungen dieser Art ein Beispiel zu bringen, sind für 16 g Methylbixin, nach Umrechnung des reduzierten Volumens auf das Gewicht, 0,7089 g Wasserstoff verbraucht worden.

Die Theorie verlangt für eine Anlagerung von:

16 Atomen pro Molekül	0,6095 g	
18 „ „ „	0,6857 g	Gef. 0,7089 g
20 „ „ „	0,7619 g	

Zur Aufarbeitung des Reduktionsproduktes wurde vom Katalysator abfiltriert, der Eisessig im Vakuum ab-

Digitized by Google

destilliert, wobei als Rückstand ein gelbes Öl blieb, welches im Vakuum überdestilliert werden konnte. Bei einer Außentemperatur des Metallbades von über 300° und einem Druck von 18 mm begann die Destillation, wobei die Temperatur des Dampfraumes auf 280—285° anstieg und sich während der Dauer der ganzen Destillation auf dieser Höhe hielt. Das Destillationsprodukt war ein schwach gelbliches, ziemlich dickflüssiges Öl, welches bei jeder nachmaligen Destillation einen konstanten Siedepunkt zeigte und unzersetzt haltbar ist.

0,2205 g Subst.: 0,5902 g CO_2, 0,2308 g H_2O. — 0,1922 g Subst.: 0,5144 g CO_2, 0,2020 g H_2O. — 0,2328 g Subst.: 0,6246 g CO_2, 0,2421 g H_2O.

	$C_{27}H_{50}O_4$		$C_{27}H_{52}O_4$
Ber.	C 73,97 H 11,41		C 73,63 H 11,81
	I	II	III
Gef.	C 73,00	72,99	73,17
	H 11,71	11,76	11,64

Diese Hydrierungsmethode wurde auch auf Bixin selbst angewendet, welches sich ganz analog dem Methylbixin verhielt. Bei der Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes war der Vorgang der gleiche wie beim Methylbixin eben beschrieben. Das Hydrobixin ist ein nahezu farbloses dickes Öl.

0,2199 g Subst.: 0,5932 g CO_2, 0,2258 g H_2O. — 0,2055 g Subst.: 0,5517 g CO_2, 0,2099 g H_2O.

	$C_{26}H_{48}O_4$	$C_{26}H_{50}O_4$
Ber.	C 73,58 H 11,32	C 73,23 H 11,73
	I	II,
Gef.	C 73,57	73,18
	H 11,49	11,42

Auch hier hat die volumetrische Bestimmung des verbrauchten Wasserstoffs immer am besten auf 18 Atome Wasserstoff gestimmt.

Aus den angeführten Tatsachen läßt sich aber jedenfalls ersehen, daß das Skelett des Moleküls erhalten geblieben ist und keine wesentliche Veränderung erfahren

Digitized by Google

hat. Dafür spricht auch das Ergebnis der beiden Methoxylbestimmungen.

0,1872 g Hydromethylbixin gaben nach Zeisel 0,1990 g AgJ.

$C_{27}H_{50}O_4[C_{25}H_{44}O_2(OCH_3)_2]$	Ber. OCH_3	14,17
	Gef. „	14,03

0,1835 g Hydrobixin gaben nach Zeisel 0,1072 g AgJ.

$C_{26}H_{48}O_4[C_{25}H_{45}O_3 \cdot OCH_3]$	Ber. OCH_3	7,31
	Gef. „	7,71

Für seine weiteren Studien hat Herr F. Klein Methylbixin und Bixin wiederholt nach der oben beschriebenen Methode hydriert und fast die gleichen Resultate erhalten wie Frl. B. Pittner. Der Vollständigkeit halber sollen hier die von ihm gefundenen analytischen Daten für das Hydrobixin folgen.

0,1807 g Subst.: 0,4857 g CO_2, 0,1872 g H_2O. — 0,1523 g Subst.: nach Zeisel 0,0856 g AgJ.

$C_{25}H_{45}O_3 \cdot OCH_3$	Ber. C	73,58	H 11,32	OCH_3 7,31
	Gef. „	73,33	„ 11,59	„ 7,43

Aus all dem ist zu schließen, daß im Molekül des Bixins neun der katalytischen Reduktion zugängliche Doppelbindungen vorhanden sind, während durch Halogenanlagerung nur deren 4—5 nachweisbar sind, eine Erscheinung, die bei gehäuften Doppelbindungen erfahrungsgemäß eintreten kann. Es ist aber immerhin auch denkbar, daß neben solchen Doppelbindungen, die aliphatischen Seitenketten oder teilweise hydrierten Ringen angehören, noch andere Bindungsweisen vorhanden sind, die komplizierteren Strukturverhältnissen entsprechen.

II. Spaltungsversuche beim Hydro-methylbixin (Pittner).

Da im hydrierten Methylbixin das Molekül mit C_{27} erhalten geblieben war, wurde ein Versuch angestellt, der die Spaltung des Moleküls bezweckte. Das hydrierte Produkt wurde mit 20 prozentiger methylalkoholischer Natronlauge 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bei der weiteren Untersuchung des Reaktionsproduktes konnte nachgewiesen werden, daß dabei nur eine Verseifung

Digitized by Google

der beiden Methoxylgruppen eingetreten war und dieses Resultat hat sich auch nicht geändert, als die Einwirkung der Lauge auf das Hydro-methylbixin im Rohr bei 150° durch 6 Stunden vor sich gegangen war.

Es hat sich bei dieser Gelegenheit gezeigt, daß beim Einleiten der Kohlensäure in die alkalische Lösung eine geringe Menge von Substanz sich ausschied, welche durch Ausschütteln mit Äther entfernt werden konnte. Die Hauptmenge blieb in der Bicarbonatlösung zurück und konnte mit Mineralsäuren in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt werden. Beide Teile erwiesen sich als Hydro-norbixin, indem sie methoxylfrei waren und mit Diazomethan glatt und quantitativ das Hydro-methylbixin lieferten.

Der letzterwähnte Versuch ist in der Folge mit dem Hydro-norbixin oft wiederholt worden und immer mit dem gleichen Erfolge. Damit ist konstatiert, daß das Hydro-norbixin durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung in geringer Menge ausfällbar ist, während die Hauptmenge in Lösung bleibt.

Obwohl nun diese Versuche nicht zu dem vorgefaßten Ziele führten, lenkten sie doch die Aufmerksamkeit auf den Umstand, daß das hydrierte Methylbixin jedenfalls zwei verseifbare Methoxylgruppen enthalten müsse und die Tatsache schien interessant genug, um nun auch zu prüfen, ob Methylbixin auf die gleiche Weise verseifbar wäre. Das Ergebnis wird in der Abteilung VII mitgeteilt werden. Die Verseifbarkeit der einen im Bixin selbst vorhandenen Methoxylgruppe hat schon van Hasselt nachgewiesen und das Norbixin dargestellt und studiert.

III. Darstellung und Studium des Hydro-norbixins (Klein).

3,687 g Hydromethylbixin wurden mit 18,5 ccm 20prozentiger methylalkoholischer Kalilauge versetzt, wobei es sich in der Kälte nicht löste; erst beim Kochen trat dann vollkommene Lösung ein. Nach einstündigem Kochen wurde der Methylalkohol abdestilliert und der

Digitized by Google

Rückstand mit Wasser versetzt, in dem er sich vollkommen löste. Die Lösung gab, mit Kohlensäure übersättigt, an Äther beim Ausschütteln eine minimale Menge eines öligen Produktes ab. Die Hauptmenge schied sich erst beim Ansäuern mit Mineralsäuren aus und konnte dann mit Äther ausgeschüttelt werden. Der Extrakt betrug, im Vakuum bei 100° getrocknet, 3,07 g eines dickflüssigen Öls.

Das erhaltene Öl wurde der Vakuumdestillation unterworfen und erwies sich als ein ziemlich konstant siedendes, bei 13 mm Druck zwischen 220—230° übergehendes Produkt, dessen Analyse die Abwesenheit jeder Methoxylgruppe anzeigte.

Bei der Methylierung mit Diazomethan entstand wieder ein gelbliches Öl, welches das gleiche Verhalten wie Hydromethylbixin zeigte, sowohl in bezug auf den Siedepunkt wie auf die Methoxylzahl, welche 13,70 Proz. OCH_3 betrug. (Ber. 14,17 Proz.)

Titration des Hydro-norbixins (Klein). Für diese Operation mußte ein vollkommen mineralsäurefreies Produkt dargestellt werden. Zu diesem Behufe wurde das durch Verseifung, wie oben beschrieben, hergestellte Hydronorbixin in ätherischer Lösung so lange mit je 25 ccm Wasser geschüttelt, bis das abfließende Wasser mit Phenolphthalein versetzt, schon mit einem Tropfen n/10-Kalilauge alkalische Reaktion lieferte. Die Ausbeute betrug aus 3,98 g Hydro-methylbixin 2,63 g trocknes Hydro-norbixin.

In wäßriger Suspension konnte kein deutlicher scharfer Umschlag beobachtet werden.

Der Versuch war also nur in methylalkoholischer Lösung möglich und es mußte daher der Säuregehalt des Methylalkohols bestimmt werden. 25 ccm verbrauchten 0,42 ccm Kalilauge vom Gehalt von 0,0057 g KOH pro Kubikzentimeter, was einer Gewichtsmenge von 0,0024 g KOH entspricht.

Die Art des Vorgehens war nunmehr folgende: Die abgewogene Menge wurde in 25 ccm Methylalkohol gelöst, Phenolphthalein hinzugefügt und bis zur Rosafärbung titriert. Dann wurde noch ein kleiner Überschuß von n/10-Schwefelsäure zugesetzt, am Rückfluß-

Digitized by Google

kühler schwach erwärmt und dann mit Kalilauge bis zur Rosafärbung titriert.

Versuch I. 0,1675 g Substanz verbrauchten nach Abzug des der überschüssigen Schwefelsäure äquivalenten Volumens 8,66 ccm Kalilauge vom Titer 0,00575 g KOH. Gefunden 0,0498 g KOH. Hiervon ab die Korrektur für den Säuregehalt des Alkohols mit 0,0024 g KOH. Der Verbrauch ist daher 0,0474 g KOH, während sich für $C_{25}H_{46}O_4$ als Dicarbonsäure 0,0458 g berechnet.

Versuch II. 0,2366 g Substanz. Verbrauch 12,26 ccm KOH. Gefunden 0,0705 g KOH. Korrektur 0,0024 g KOH = 0,0681 g KOH Ber. 0,0647 g KOH.

Wie man sieht, stimmen die Werte der Titration ganz leidlich auf den Verbrauch von 2 Äquivalenten KOH auf 1 Molekül der Norverbindung.

Der Vollständigkeit halber ist auch ein Titrationsversuch mit dem Hydro-methylbixin in der Kälte ausgeführt worden, obwohl wir bei der leichten Verseifbarkeit dieser Verbindung darauf gefaßt sein mußten, kein rein negatives Resultat zu erhalten. Der Verbrauch war aber in der Tat ein minimaler; für 0,609 g Hydromethylbixin 0,0065 g KOH, während für den Verbrauch von 1 KOH 0,0779 erforderlich wäre.

IV. Methylierung des Hydro-norbixins (Klein)

a) Mit konz. methylalkoholischer Salzsäure.

Hydro-norbixin wurde mit Methylalkohol in Lösung gebracht und in diese Lösung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Gleichzeitig wurde die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, nachdem die Lösung heiß gesättigt war, noch einige Zeit erwärmt und schließlich unter ständigem Durchleiten von Salzsäure auskühlen gelassen. Die anfangs vollständig klare Lösung trübte sich allmählich und das Öl schied sich an der Oberfläche ab. Nach dem vollkommenen Abdestillieren des Alkohols und der Salzsäure blieb im Vakuum bei 100° ein Öl zurück, dessen Analyse folgendes Resultat lieferte:

0,1976 g Subst.: 0,2004 g AgJ.

$C_{25}H_{41}O_2(OCH_3)_2$	Ber. OCH_3	14,17
	Gef. „	13,40

Digitized by Google

b) Mit 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure.

Hydro-norbixin wurde in der Kälte mit 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure versetzt, auf 1 g Substanz 15 ccm. Die Lösung trat erst nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbade ein, wobei sich beim Abkühlen das Öl neuerdings ausschied. Beim nochmaligem Kochen und Abkühlen wurde der gleiche Vorgang beobachtet. Der Methylalkohol wurde im Vakuum abdestilliert, neuerlich Methylalkohol zugesetzt und wieder abdestilliert, endlich das Öl im Vakuum bei 100° getrocknet.

Die Methoxylbestimmung ergab nach Zeisel für 0,1366 g Subst. — 0,1450 g AgJ.

$C_{25}H_{44}O_2(OCH_3)_2$ Ber. OCH_3 14,17
Gef. „ 14,03

c) Methylierung des Hydrobixins mit 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure.

Der Versuch ging gerade so vor sich wie der eben beschriebene. Auch hier löste sich das Öl erst beim Erwärmen auf und schied sich beim Erkalten wieder aus. Das bei 100° im Vakuum getrocknete Öl lieferte bei der Methoxylbestimmung folgende Daten:

0,1690 g Subst.: 0,1698 g AgJ.

$C_{25}H_{44}O_2(OCH_3)_2$ Ber. OCH_3 14,17
Gef. „ 13,28

V. Versuche zur Abspaltung von Kohlensäure aus dem Hydro-norbixin (Klein).

a) Durch direktes Erhitzen.

Der Versuch wurde in einem dickwandigen Reagenzglas ausgeführt, wobei ein kohlensäurefreier Luftstrom durch die ganze Apparatur geleitet wurde, so daß die sich eventuell entwickelnde Kohlensäure durch das vorgelegte Barytwasser nachgewiesen werden konnte.

Die Abspaltung erwies sich als ziemlich schwierig und setzte erst bei einer Außentemperatur von 320° ein.

Digitized by Google

Es kam dann ein deutlicher Niederschlag von Bariumcarbonat zustande, der sich aber weiterhin nicht sehr stark vermehrte.

Der Rückstand erwies sich als nur zum Teil destillabel, und das Destillat schien nicht sehr homogen zu sein. Die Analyse dieses Destillates zeigte außerdem, daß es sich in der elementaren Zusammensetzung nicht sehr weit von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials unterschied.

Neben dem Destillat ist noch ein nicht unbeträchtlicher Teil als kautschukartiger, nicht flüchtiger Körper erhalten worden.

Es ist also eine starke Zersetzung vor sich gegangen, wobei Kohlensäure abgespalten wurde, aber nicht in der Art, daß dabei der Stammkohlenwasserstoff gewonnen werden konnte.

Bei dieser Gelegenheit sei hervorgehoben, daß Fräulein Pittner beim Bixin selbst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt qualitativ die Entwicklung von Kohlensäure hat nachweisen können.

b) Darstellung des Calciumsalzes des Hydro-norbixins.

Als nächster Weg zur Herstellung des gesuchten Stammkohlenwasserstoffes war die Destillation des Silber- oder Kalksalzes sehr naheliegend.

Dieser Operation mußte natürlich die Darstellung dieser Salze vorausgehen. Diesbezüglich ist folgendes vorauszuschicken. Unmittelbar nach den Titrationsversuchen und der Esterifizierung mit methylalkoholischer Salzsäure haben wir die Herstellung der Alkalisalze versucht. Da keine krystallinische Substanz zu erlangen war und sich außerdem eine deutliche hydrolytische Spaltung bemerkbar machte, mußte auf die präparative Reindarstellung dieser Salze verzichtet werden. Die hierbei gemachten Beobachtungen lieferten aber die Möglichkeit der Herstellung des Kalksalzes

Digitized by Google

durch das Ammonsalz hindurch, während der analoge Versuch zur Herstellung des Silbersalzes mißlang.

Das Hydro-norbixin löst sich glatt in wäßrigem Ammoniak auf. Beim Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks tritt in einem bestimmten Stadium durch hydrolytische Spaltung Ausscheidung der freien Säure ein, welche sich in einem geringen Überschuß von Ammoniak momentan wieder löst. Setzt man in diesem Zustande der Lösung des Ammonsalzes eine Chlorcalciumlösung zu, so scheidet sich eine weiße Verbindung aus, welche im ersten Augenblick eine weiche, amorphe, knetbare Masse darstellt, nach und nach aber beim Abkühlen erhärtet und sich sehr leicht verreiben läßt. Die feste Substanz ist sehr gut abzusaugen und läßt sich durch Waschen mit Wasser von der Mutterlauge vollkommen befreien. Die Ausbeute ist fast quantitativ und scheint vom Überschusse des Fällungsmittels vollkommen unabhängig zu sein.

Die Darstellung wurde in zwei getrennten Portionen ausgeführt und die beiden Salze getrennt analysiert.

Erste Darstellung.

Aus 0,865 g Subst. — 0,899 g Calciumsalz (ber. 0,945 g).

I. 0,4087 g bei 100° getrockneter Subst. ergaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,1148 g $CaSO_4$.

II. 0,2040 g bei derselben Behandlung 0,0632 g $CaSO_4$.

Zweite Darstellung.

Aus 1,404 g Subst. — 1,529 g Calciumsalz (ber. 1,534 g).

III. 0, 2118 g bei gleicher Behandlung 0,0643 g $CaSO_4$.

			I	II	III
$C_{25}H_{44}O_4Ca$	Ber. Ca 8,93	Gef. Ca	8,27	9,11	8,94

c) Destillation des Calciumsalzes mit einem Überschuß von Kalk.

Eine Vorprobe mit einer kleinen Menge des Calciumsalzes ergab ein nicht unbefriedigendes Resultat. 0,652 g mit der fünffachen Menge Kalk innig gemengt, wurden in einer Retorte bei 11 mm Druck erhitzt. Bei etwa 450° Außentemperatur begann die Destillation in Spuren. Die Temperatur wurde langsam auf 500° gebracht und einige Stunden konstant gehalten. Die Ausbeute betrug 0,1285 g eines beweglichen gelben Öls.

Dankend sei erwähnt, daß Herr Professor Philippi

Digitized by Google

die Güte hatte, eine Mikroanalyse des Destillats zu machen. Er fand folgende Werte:

8,40 mg Subst.: 25,74 mg CO_2 u. 10,11 mg H_2O. Gef. C 83,60 u. H 13,97.

Das Resultat war insofern verlockend, als die Summe des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes in Prozenten sich sehr stark der Zahl Hundert näherte.

Der Versuch ist infolgedessen in größerem Maßstabe wiederholt worden und zwar in einem Verbrennungsrohr, welches mit einer Vorlage in Verbindung stand, welche ihrerseits gut gekühlt wurde und mit Rückflußkühler versehen war. Die ganze Apparatur war mit der Pumpe in Verbindung und das Rohr wurde unter vermindertem Druck (11 mm) in einem Verbrennungsofen sehr langsam und vorsichtig bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Die Destillation begann sehr bald und ging glatt vor sich. Die sich entwickelnden Dämpfe kondensierten sich in der Vorlage zu einem bräunlichgelben Öl. Die Ausbeute daran war bei Versuch I aus 5,02 g Calciumsalz, 2,6 g Öl, bei Versuch II aus 7,89 g Calciumsalz, 4,34 g Öl.

Das erhaltene Öl erinnerte im Geruch schwach an gewisse Fraktionen des Petroleums und zeigte auch ähnliche, wenn auch schwache Fluorescenz.

Dieses Produkt (6,64 g) wurde nun bei 11 mm Druck der Destillation unterworfen. Sie begann bei 90°, der Siedepunkt stieg rasch und kontinuierlich an und höchstens bei etwa 245° war ein geringes Stillstehen des Thermometers zu bemerken. Mit Rücksicht hierauf sind bei der zweiten Destillation nur 2 Fraktionen gewonnen worden und zwar:

I. 90°—240° Ausbeute 2,49 g,
II. 240°—300° „ 2,43 g.

Die Destillation war mit einem bedeutenden Verlust verbunden (etwa 2 g), und es war in der Tat bei 300° ein starker, nicht destillabler Rückstand geblieben. Bei Wiederholung der Destillation war das Resultat ziemlich ähnlich.

I. 90°—240° Ausbeute 2,72 g,
II. 240°—300° „ 1,47 g.

Digitized by Google

Wieder blieb ein nicht destillabler Rückstand zurück, so daß man an eine Polymerisation denken könnte.

Die Reinigung durch Destillation war also nicht gut ausführbar, und da das Destillat immer noch deutlich gefärbt war, schien eine Verunreinigung mit sekundären Zersetzungsprodukten immerhin denkbar, wenn auch mit Rücksicht auf die elementare Zusammensetzung des rohen Öls nicht wahrscheinlich. Da diese Zersetzungsprodukte im Alkali hätten löslich sein können, wurde die niedrig siedende Fraktion des Destillates mit 20 prozentiger methylalkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler erwärmt, der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert, das zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen, der Äther mit Wasser gut gewaschen und dann abdestilliert. Das so gewonnene, bei 100° im Vakuum getrocknete Öl zeigte nahezu das gleiche Gewicht wie das Ausgangsmaterial.

Dieses Produkt ist neuerlich der Vakuumdestillation unterworfen worden, doch ließ sich auch diesmal kein einheitlicher Siedepunkt erzielen. Das Öl destillierte bei 11 mm zwischen 120—180° über.

Herr Prof. Philippi hatte wieder die Güte, eine Mikroanalyse dieses Destillates zu unternehmen und fand folgende Werte:

I. 6,765 mg Subst.: 20,75 mg CO_2 u. 8,74 mg H_2O. — II. 6,710 mg Subst.: 20,71 mg CO_2 u. 8,30 mg H_2O.

	I	II
Gef.	C 83,68 H 14,45	C 84,20 H 13,84.

Die Wertung der mitgeteilten Beobachtungen betreffend, sei auf das in der Einleitung bereits Betonte hingewiesen, und es soll nur abschließend hervorgehoben werden, daß die Annahme zweier Carboxylgruppen sehr wahrscheinlich geworden ist.

VI. Oxydation des Hydro-methylbixins (Pittner).

Zunächst wurde die Oxydation mit Kaliumpermanganat versucht. Nach der Verseifung mit alkoholischer Lauge und nach Entfernen des Alkohols im Vakuum ist mit Wasser versetzt und so viel Kaliumpermanganat hin-

Digitized by Google

zugefügt worden, als sechs Atomen Sauerstoff pro Molekül entsprechen würde. Die Reaktion ging auch auf dem Wasserbade sehr langsam vor sich, doch war schließlich alles Permanganat verbraucht, und der Braunstein hat sich sehr gut abgesetzt. Nach dem Filtrieren und Ansäuern schied sich ein Öl aus, welches mit Äther ausgeschüttelt werden konnte.

Die Elementaranalyse der nach dem Abdestillieren des Äthers gewonnenen Substanz lieferte, bei 100° im Vakuum getrocknet, folgende Daten:

0,2112 g Subst.: 0,5409 g CO_2, 0,2110 g H_2O.
Gef. C 69,81 H 11,17.

Der Versuch ist wiederholt worden und zwar derart, daß die dreifache Menge Kaliumpermanganat in Anwendung kam wie beim ersten Versuch. Entsprechend diesem Überschuß ist auch tatsächlich trotz stundenlangen Erwärmens Permanganat unzersetzt geblieben und mußte durch Zusatz von Alkohol entfernt werden. Die Aufarbeitung ergab wieder ein gelbliches Öl, das im Vakuum, bei 100° getrocknet, analysiert wurde.

0,2107 g Subst.: 0,5477 g CO_2, 0,2055 g H_2O.
Gef. C 69,60 H 10,92.

Aus der Übereinstimmung der Analysenresultate ergibt sich also, daß man immer denselben Körper erhält, wie groß auch der Überschuß an Oxydationsmittel sein mag. Dieser Umstand spricht für die Einheitlichkeit der Verbindung und macht es daher wahrscheinlich, daß das Molekül ungespalten geblieben ist.

Es berechnet sich für:

$C_{25}H_{46}O_5$	C	70,42	H	10,79
Gefunden im Mittel.	„	69,70	„	11,04.

Herr Klein hat das Oxydationsprodukt noch einmal dargestellt und weiter untersucht. Die Substanz lieferte bei der Elementaranalyse die für $C_{25}H_{46}O_5$ geforderten Zahlen und erwies sich als methoxylfrei.

Mit Diazomethan ließen sich leicht 2 Methylgruppen einführen.

Digitized by Google

I. 0,1295 g bei 100° im Vakuum getrockneter Subst.: 0,1348 g AgJ.

Mit 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure behandelt, liefert die Verbindung ein Öl, welches bei der Methoxylbestimmung folgende Daten gab.

II. 0,1109 g Subst. bei 100° im Vakuum getrocknet: 0,1115 g AgJ.

		I	II
$C_{25}H_{44}O_3(OCH_3)_2$	Ber. OCH_3	13,65	
	Gef.	13,76	13,29.

0,1432 g Subst.: 0,3743 g CO_2, 0,1478 g H_2O.

$C_{27}H_{50}O_5$	Ber. C	71,31	H 11,09
	Gef. „	71,31	„ 11,55.

Aus dem Mitgeteilten ist der Schluß berechtigt, daß im Skelett keine Veränderung eingetreten ist, daß die beiden Carboxylgruppen noch intakt vorhanden sind und daß die Anwesenheit einer phenolischen Hydroxylgruppe sehr unwahrscheinlich geworden ist.

Es kann sich also bei diesem oxydativen Eingriffe nur um die Bildung einer Carbonyl- oder einer alkoholischen (tertiären) Hydroxylgruppe handeln. Vorläufig möchten wir der letzteren Annahme den Vorzug geben. Direkte Nachweise einer alkoholischen Hydroxylgruppe konnten bisher nur mit einer sehr geringen Menge von Substanz gemacht werden und ergaben daher kein einwandfreies Resultat. Sie sollen gelegentlich mit größeren Mengen fortgesetzt werden.

VII. Verseifungsversuche mit Methylbixin (Pittner).

Methylbixin, durch 3 Stunden mit 20 prozentiger methylalkoholischer Natronlauge erwärmt, lieferte nach dem Abdestillieren des Alkohols eine rote, in heißem Wasser lösliche Masse als Rückstand. Der durch Versetzen mit verdünnter Salzsäure erhaltene hellrote Niederschlag war auf dem Filter schwer auszuwaschen, weil er sich stark verfilzte. Er wurde durch Dekantation bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und dann auf ein Faltenfilter geworfen. Im trocknen Zustande stellte er ein rotes Pulver dar, welches als Norbixin angesprochen wurde, weil die Methoxylbestimmung

Digitized by Google

ein vollkommen negatives Resultat lieferte. Durch Methylierung dieser Substanz mit Diazomethan war es möglich, Methylbixin vom Schmelz- und Mischschmelzpunkt 157° wieder zurückzugewinnen.

Bei Gelegenheit dieser Methylierung von Norbixin wurden einmal zwei verschiedene Substanzen erhalten. Es zeigte nämlich der beim Umkristallisieren aus Essigäther zuerst ausgeschiedene geringe Anteil einen Schmelzpunkt von 189—191°, der Mischschmelzpunkt lag bei 180°, während reines Bixin bei 187° schmolz. Die Depression war also, wie man sieht, nicht bedeutend, doch zeigte die Methoxylbestimmung unzweifelhaft, daß es sich hier jedenfalls um ein Methylbixin (Dimethyl-norbixin) handelt.

0,1486 g Substanz bei 100° getrocknet nach Zeisel 0,1650 g AgJ.

$C_{22}H_{26}O_3(OCH_3)_2$ Ber. OCH_3 14,76
Gef. OCH_3 14,65.

Wie weiter unten zu beschreiben sein wird, ist dieses isomere Methylbixin, sowie das dazugehörige isomere Bixin auch auf anderen Wegen erhalten und als β-Bixin, beziehungsweise β-Methylbixin bezeichnet worden.

VIII. Methylierungsversuche mit methylalkoholischer Salzsäure beim Bixin (Pittner).

Zunächst wurde der Versuch mit 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure ausgeführt. Nach zweistündigem Kochen und nachherigem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein Rückstand, der in der Kälte mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure gewaschen wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Essigäther zeigte der Schmelz- und Mischschmelzpunkt, daß unverändertes Bixin vorlag. Hingegen war aus dieser Substanz durch Behandlung mit Diazomethan gewöhnliches Methylbixin von Schmelz- und Mischschmelzpunkt 158° zu erhalten.

Der Versuch ist dann mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure unternommen worden. Die Lösung wurde kalt gesättigt, dann erwärmt, während des Er-

Digitized by Google

wärmens weiter Salzsäure eingeleitet und schließlich wieder kalt gesättigt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols aus Essigäther umkristallisiert, lag der Schmelzpunkt der Substanz bei 187°, während Bixin daneben bei 185—187° schmolz.

Das Gemisch mit Bixin zeigte den Schmelzpunkt bei 185—187°.
„ „ „ Methylbixin „ „ „ „ 150—153°.

Auch nach Löslichkeit und Aussehen glich das Produkt vollkommen dem Bixin.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab für 0,1787 g bei 100° getrockneter Substanz 0,1025 g AgJ.

$C_{25}H_2O_3 \cdot OCH_3$ Ber. OCH_3 7,63
Gef. OCH_3 7,57.

Dieser Versuch ist mit gleich negativem Resultat vom Herrn F. Klein im hiesigen Laboratorium wiederholt worden.

IX. Versuche mit Norbixin (Klein).

Die Tatsache, daß das Bixin zum Unterschiede von seinen Hydroderivaten gegen alkoholische Salzsäure sich so wenig reaktionsfähig erweist, ließ es notwendig erscheinen, die entsprechenden Verhältnisse auch beim Norbixin zu untersuchen.

Vor der Mitteilung der Resultate muß aber noch einiges über das Norbixin vorausgeschickt werden.

Schon van Hasselt, der zuerst den Methoxylgehalt des Bixins nachgewiesen hatte, hat bei der Darstellung des Norbixins einige Schwierigkeiten überwinden müssen, und die Ausbeute an diesem Körper war im besten Fall aus 20 g Bixin nur 7—8 g des reinen Norbixins.

Mit Rücksicht auf das jetzt sehr teure Ausgangsmaterial mußte von der mit großen Verlusten verbundenen vollkommenen Reinigung des Norbixins abgesehen werden und die Versuche sind mit einem Norbixin ausgeführt worden, welches eine rein negative Methoxylbestimmung und außerdem mit Diazomethan eine leidliche Ausbeute von Methylbixin ergeben hatte.

Digitized by Google

Methylierung von Norbixin

a) mit konz. methylalkoholischer Salzsäure.

0,5 g Norbixin wurden in methylalkoholischer Suspension mit trocknem Salzsäuregas bis zur Sättigung in der Wärme behandelt und dann wieder kalt gesättigt. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols und der Salzsäure wurde versucht, das Reaktionsprodukt aus Essigäther umzukristallieren. Es löste sich in der Wärme alles auf, doch schied sich beim Abkühlen nur ein ganz kleiner Teil der gelösten Substanz, 0,0970 g, kristallinisch aus. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab für 0,0812 g Substanz 0,0552 g AgJ = 8,98 Proz. OCH_3.

Die Mutterlauge lieferte keine kristallinische Ausscheidung. Der Essigäther hinterließ im Vakuum bei 100° eine amorphe braune Substanz im Gewichte von 0,343 g.. Versuche mit anderen Lösungsmitteln ergaben kein günstiges Resultat.

Dieser amorphe Rückstand lieferte, im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet, bei der Methoxylbestimmung folgende Daten:

0,1512 g Substanz — 0,1294 g AgJ, entsprechend 11,31 Proz. OCH_3, also jedenfalls einen höheren Wert wie die erste Fraktion.

Wenn auch die Verbindung Eigenschaften besitzt, die eine Reindarstellung nicht möglich machen, so ist doch so viel zu ersehen, daß das Norbixin unter der Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure nahezu 2 Methylgruppen aufnimmt. Viel besser als die Methylierung mit konzentrierter methylalkoholischer Salzsäure, bei der sich jedenfalls eine noch weitergehende Veränderung des Norbixins störend geltend machte, verlief die Einwirkung von 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure.

b) mit 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure.

1,268 g Norbixin wurden mit 45 ccm 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei keine Lösung eintrat. Die Substanz

Digitized by Google

wog nach dem Absaugen und Trocknen bei 100° 1,32 g. Diese Menge wurde aus Essigäther umkristallisiert und lieferte 0,376 g eines dunkelvioletten kristallinischen Körpers und nach dem Einengen und Abkühlen der Lauge eine zweite Fraktion von gleichem Aussehen im Gewichte von 0,201 g, also zusammen 0,5777 g.

Die Substanz schmolz bei 190—193°, daneben das Gemisch mit Bixin bei 181—187° und reines Bixin bei 189°.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel lieferte für 0,1544 g bei 100° getrockneter Substanz 0,1657 g AgJ.

$C_{25}H_{26}O_3(OCH_3)_2$ Ber. OCH_3 14,76
Gef. OCH_3 14,17.

Obwohl die Depression des Mischschmelzpunktes mit Bixin nicht bedeutend war, zwingt uns die hohe Methoxylzahl, das Vorhandensein eines neuen isomeren Methylbixins als sicher festgestellt zu betrachten. Immerhin erschien aber die Wiederholung dieses Versuches geboten.

1,03 g Norbixin, in der gleichen Art behandelt, lieferten nach dem Umkristallisieren aus Essigäther 0,301 g einer Verbindung von gleichem Habitus und dem Schmelzpunkt 187—189°.

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Daten:

0,1511 g Substanz nach Zeisel 0,1685 g AgJ.
$C_{25}H_{26}O_3(OCH_3)_2$; OCH_3 Ber. 14,76 Gef. 14,74.

Wie oben unter VII bereits erwähnt, hat Frl. Pittner einmal bei der Behandlung eines Norbixins mit Diazomethan eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften erhalten, allerdings in sehr geringer Menge neben dem gewöhnlichen Methylbixin vom Schmelzpunkt 156—158°. Wir haben nicht ermangelt, die Identität dieser beiden Verbindungen durch den Mischschmelzpunkt, welcher gar keine Depression zeigte, nachzuweisen.

Außerdem erwies sich dieser Stoff durch Zusammensetzung, Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit einer Verbindung, welche Herr Watzinger im Grazer

Digitized by Google

Universitätslaboratorium aus dem von ihm dargestellten β-Bixin erhalten hatte. Beide Körper werden in den nächsten Kapiteln X und XI abgehandelt werden.

Die Ausbeute an diesem neuen isomeren Dimethyläther betrug bis jetzt maximal 45,5 Proz.

X. β-Bixin (Watzinger).

Dieser Stoff ist gelegentlich einer Darstellung von Bixin aus holländischem Orleans erhalten worden und stellt, wie vorausgeschickt werden soll, ein neues, bisher nicht bekanntes Isomeres des Bixins dar. Die eine Hälfte derselben Orleanssendung (etwa 2 Kilo) war ein halbes Jahr früher verarbeitet worden und hatte etwa 45 g Rohbixin ergeben, welches ganz normal reines Bixin mit allen seinen Eigenschaften und physikalischen Konstanten lieferte. Die Aufarbeitung des Orleans war in der schon oft beschriebenen Art vor sich gegangen, wie sie von Mizzan[1]) im wesentlichen nach van Hasselt ausgearbeitet worden war. Aus dem Chloroform hatte sich sehr bald ein dunkles violettes Produkt von anscheinend schwach krystallinischer Struktur abgeschieden und auch die bei weiterer Extraktion gewonnenen Produkte glichen in Farbe und Struktur dem oben beschriebenen Präparat. Die Ausbeute war schlechter als bei den früher verarbeiteten 2 Kilo (22 g statt 45 g Rohbixin), es war dunkelviolett, aber rotstichiger als das bisher immer gewonnene. Unter dem Mikroskop erwies es sich als aus kleinen Kryställchen zusammengesetzt, die jedoch weniger flächig entwickelt waren und den schönen Krystallglanz vermissen ließen, wie man ihn am normalen Bixin so deutlich beobachten konnte.

Zur weiteren Reinigung wurde dieses Rohbixin aus Essigäther umkrystallisiert. Es zeigte sich sofort, daß es in diesem Lösungsmittel auffallend schwerer löslich war als das gewöhnliche Bixin. Die ausgeschiedenen

[1]) M. 35, 998 (1914).

Digitized by Google

Krystalle waren nicht dunkelviolett, sondern bordeauxrot und mikrokrystallin ausgebildet. Die Farbe scheint sehr stark von der Krystallgröße abzuhängen, und man konnte verschiedene Nuancen von Hell- bis Dunkelbordeauxrot erhalten.

Mit dem Umkrystallisieren sind immer große Verluste verbunden, wie zum Teil auch beim gewöhnlichen Bixin, da die in den letzten Mutterlaugen zurückbleibenden Mengen nach dem Abdunsten nur als harzartige Masse gewonnen werden können

Die aus Essigäther gewonnenen Krystalle wurden wiederholt der Schmelzpunktsbestimmung unterworfen, aber trotz aller möglichen Modifikationen konnte kein scharfer Schmelzpunkt beobachtet werden. Nach vorhergehendem schwachen Sintern trat lebhafte Zersetzung ein unter Bildung einer roten Schmelze. Der Zersetzungspunkt ist etwas von der Raschheit des Erhitzens abhängig, liegt aber im allgemeinen zwischen 211 und 214°. Dieser Punkt blieb bei Körpern verschiedener Reinigungsgrade ziemlich konstant. Reines gewöhnliches Bixin zeigte daneben ein schwaches Sintern bei 180° und die Zersetzung unter Bildung einer roten Schmelze bei 189—190°.

Alle beim β-Bixin ausgeführten Analysen ergaben die Gleichheit der Zusammensetzung dieses neuen Körpers mit der des Bixins. Die Verbindung wurde bei 105° getrocknet.

I. 0,1893 g rohes β-Bixin gaben nach Zeisel 0,1053 g AgJ.

II. 0,1621 g aus Essigäther umkryst. Bixin gaben nach Zeisel 0,0911 g AgJ.

Eine dritte Bestimmung wurde wegen der Schwerlöslichkeit des β-Bixin nach der Modifikation Weishut[1]) vorgenommen.

III. 0,2295 g Subst.: 0,1300 g AgJ.

		I	II	III
$C_{25}H_{27}O_3(OCH_3)$; OCH_3	Ber. 7,63	Gef. 7,35	7,42	7,48.

Bei der Elementaranalyse treten die gleichen Schwierigkeiten auf wie seinerzeit beim Bixin selbst. Es sei daran erinnert, daß

[1]) M. 33, 1165 (1912).

Digitized by Google

es nur 2 Methoden gibt, welche die richtigen Zahlen für den Kohlenstoffgehalt des Bixins und seiner Derivate liefern. Es sind dies die gewöhnliche Elementaranalyse, wenn außer Bleichromat eine 10 cm lange Schicht von Platinasbest vorgelegt wird oder die Mikroanalyse nach Pregl mit Gasometer und zweimaligem Durchleiten der Gase durch das System.

Die gewöhnliche Mikroanalyse lieferte folgende Daten:

4,815 mg Subst.: 13,41 mg CO_2, 3,410 mg H_2O.

Gef. C 75,95 H 7,92.

Nach derselben Methode wurden seinerzeit[1]) beim Bixin folgende Zahlen gefunden:

C 75,87 75,98 75,57 75,40.

Nach den oben erwähnten Tatsachen kann kein Zweifel bestehen, daß die Substanz vom Bixin verschieden ist. Die Verschiedenheit von dem von van Hasselt dargestellten *Iso*bixin hätte schon aus der Darstellungsweise des Isobixins erschlossen werden können. Im übrigen ist nach der Beschreibung des Isobixins von van Hasselt die Nichtidentität beider Substanzen zweifellos.

XI. β-Methylbixin (Watzinger).

Das β-Bixin ist sehr viel schwieriger verseifbar als das Bixin, und die β-Bixinate sind gegen Dimethylsulfat sehr resistent. Diese Eigenschaften hängen zum Teil offenbar mit der Schwerlöslichkeit der Substanzen zusammen. Nach wiederholten vergeblichen Versuchen blieb für die Methylierung nur der für das Bixin bereits mit Erfolg eingeschlagene Weg der Verwendung von Diazomethan übrig.

4,1 g β-Bixin wurden in überschüssige ätherische Diazomethanlösung eingetragen und das Ganze einen Tag sich selbst überlassen. Nach dem Abdestillieren des Diazomethans und des Äthers wurde der trockne Rückstand mit Essigäther behandelt. Nach einstündigem Kochen mit 70 ccm Essigäther war nur teilweise Lösung eingetreten. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten 1,38 g schön krystallisierenden Produktes vom Schmelzp. 188—189° aus.

[1]) M. 35 1006 (1914).

Digitized by Google

Der Rückstand wurde noch einmal mit 400 ccm Essigäther aufgekocht. Jetzt war alles in Lösung gegangen bis auf 0,2 g eines hellroten Produktes, welches bis 280° nicht schmolz. Aus dem Filtrat schieden sich 0,415 g vom Schmelzp. 188—189° aus.

Die vereinigten Mutterlaugen lieferten neuerdings 1 g reinen Materials vom richtigen Schmelzpunkt, so daß die Gesamtausbeute an reinem, einheitlich schmelzendem β-Methylbixin 2,8 g betrug. Die Krystalle sind von dunkelvioletter Farbe und unterscheiden sich dadurch vom Methylbixin. Weitere Unterscheidungsmerkmale sind der hohe Schmelzpunkt von 188—189° (Methylbixin 158°) und die auffallende Schwerlöslichkeit in Essigäther.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

I. 0,1285 g Subst. nach Zeisel 0,1449 g AgJ.
II. 0,1202 g „ „ „ 0,1357 g „
$C_{25}H_{26}O_3(OCH_3)_2$; OCH_3

		I	II
Ber. 14,75	Gef.	14,90	14,91

Der Mischschmelzpunkt mit dem, wie schon früher erwähnt, auf einem anderen Wege hergestellten β-Methylbixin zeigte keine Depression. An der Identität beider Körper ist daher nicht zu zweifeln.

Eine Molekulargewichtsbestimmung im Eykmanschen Apparat mit Diphenylamin ergab einen etwas zu hohen Wert, der aber jedenfalls in der Schwerlöslichkeit des β-Methylbixins in Diphenylamin begründet ist. Trotz des geringen Prozentgehaltes war es nicht gelungen, eine völlig klare Lösung zu erzielen.

Eine 1,062prozentige Lösung gab eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,178°, eine 1prozentige Lösung eine Depression von 0,179°.

$C_{27}H_{32}O_4$; M Ber. 420 Gef. 513, 481.

Jedenfalls sieht man, daß es sich beim β-Bixin um kein Polymeres des Bixins handeln dürfte. Stärkere Verdünnungen anzuwenden, war nicht angezeigt.

Digitized by Google

Einer Bestimmung auf ebullioskopischem Wege stand wieder die Schwerlöslichkeit in den meisten relativ nieder siedenden Solventien im Wege. Andere Lösungsmittel, wie beispielsweise Nitrobenzol, sieden so hoch, daß der Siedepunkt schon oberhalb des thermischen Zersetzungspunktes des β-Bixins liegt.

Wenn wir jetzt die Bildungsweisen der β-Bixinderivate im Zusammenhang betrachten, so gehen zwei vom Norbixin aus. Das spurenweise Auftreten bei der Methylierung desselben mit Diazomethan läßt wohl schließen, daß das ungereinigte Norbixin bisweilen etwas β-Norbixin beigemengt enthält, welches sich durch die Einwirkung der alkalischen Verseifungsmittel oder beim Ansäuern nach der Verseifung gebildet hat. In viel bedeutenderem Maße findet dieselbe Isomerisierung des Norbixins (Verschiebung der Doppelbindungen) bei der Methylierung desselben mit methylalkoholischer Salzsäure unter dem Einfluß der H'-Ionen statt. Für diese Umwandlung scheint aber Voraussetzung zu sein, daß beide Carboxylgruppen unverestert sind, denn sonst müßte auch Bixin selbst unter Umlagerung β-Methylbixin liefern, während in Wirklichkeit keine Veränderung durch methylalkoholische Salzsäure hervorgerufen wird. Daß die freie Carboxylgruppe 2 des Bixins

$$\left\{\begin{array}{ll}\mathrm{COOCH_3} & (1)\\ \mathrm{COOH} & (2)\end{array}\right.$$

der Veresterung solchen Widerstand entgegensetzt, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß sich in $\alpha\,\beta$-Stellung hierzu eine Doppelbindung und am α-Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom befindet, denn dieser Umstand verlangsamt nach den Arbeiten von Williams und Sudborough[1]) die Veresterung sehr stark. Bei der Umwandlung in die β-Konfiguration kann es sich also möglicherweise um die Verschiebung der Doppelbindung von der $\alpha\,\beta$- in die $\beta\,\gamma$-Stellung zum Carboxyl 2 handeln, wodurch auch dieses leicht veresterbar wird.

[1]) Soc. **101**, 412 (1912).

Digitized by Google

Von diesen Verhältnissen abgesehen, wird aber bei der Veresterung und Verseifung die relative Schwerlöslichkeit der β-Bixinabkömmlinge vielleicht auch eine nicht unerhebliche Rolle spielen.

Für das Entstehen des β-Bixins aus dem Orleans bleibt vorläufig keine andere Erklärungsweise als die Annahme einer langsamen infolge des langen Lagerns im feuchten Zustande durch enzymatische Einflüsse vor sich gegangenen Veränderung des Bixins selbst.

Diese Arbeit ist durch eine Subvention aus dem van't Hoff-Fonds ermöglicht worden, wofür auch hier unser aufrichtiger Dank ausgedrückt werden soll.

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäure;

von *Heinrich Biltz* und *Walter Schmidt.*

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau.]

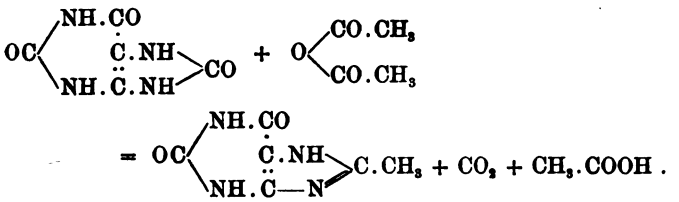
(Eingelaufen am 13. Januar 1923.)

Die technisch wichtige Überführung von Harnsäure in die methylierten Xanthine wurde um die Jahrhundertwende von den Chemikern der Fabrik chemischer Produkte C. F. Boehringer & Söhne in einer ausgedehnten, sorgfältigen Untersuchung aufgefunden. Nach diesem Verfahren werden bekanntlich Kaffein, Theobromin, Theophyllin in großem Maßstabe hergestellt.

Die im folgenden niedergelegte Untersuchung befaßt sich mit der ersten Stufe der dazu nötigen Umsetzungsreihe, nämlich mit der Bildung von *8-Methyl-xanthin*, die bei längerer Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids auf Harnsäure erfolgt.[1])

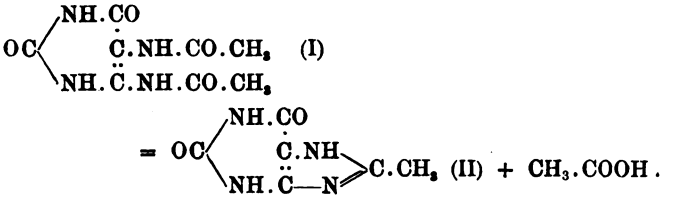
[1]) C. F. Boehringer & Söhne, D.R.P. 121224; C. 1901, II, 71.

Digitized by Google



Dabei entsteht ein Zwischenprodukt, das gefaßt werden kann, wenn die Umsetzung schon früher, nämlich nach Verbrauch aller Harnsäure unterbrochen wird; es war bisher als ein *2,4-Dioxy-5,6-[diacetylamino]-pyrimidin* (Formel I) aufgefaßt worden.[1])

In der Tat leuchtet ein, daß ein solcher Stoff bei längerer Einwirkung Ringschluß zum 8-Methyl-xanthin (II) erfahren kann.



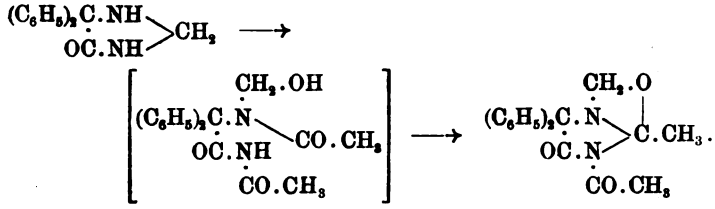
Gegen diese Auffassung des Zwischenprodukts sprach eine Beobachtung, die in dem zuzweit angeführten Patente mitgeteilt ist: nämlich die Tatsache, *daß sich aus ihm durch Verseifung nur 1 Acetyl abspalten läßt.* Das war um so auffallender, als die von W. Traube[2]) untersuchte Monoformylverbindung des Dioxy-diaminopyrimidins durch Erwärmen mit Mineralsäuren unschwer unter Verseifung gespalten werden kann. Und es stieg die Vermutung auf, daß das Zwischenprodukt anders zu formulieren ist. Vielleicht hatte die Acetylierung einen ähnlichen Verlauf genommen wie beim *5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin.*

Die Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids auf diese Verbindung war von H. Biltz und Seydel vor

[1]) C. F. Boehringer & Söhne, D.R.P. 126797; C. **1902**, I, 80.
[2]) W. Traube, B. **33**, 1383 (1900).

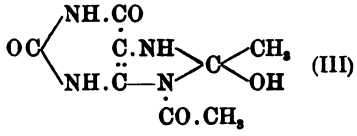
Digitized by Google

etwa 12 Jahren bearbeitet worden; doch wurden die Ergebnisse erst letzthin nach ihrer Abrundung veröffentlicht.[1]) Das wesentliche Ergebnis war, daß Essigsäureanhydrid das Ringsystem des Glyoxalins aufspaltet und alsbald *unter Mitwirkung eines Acetyls* in andersartiger Weise wieder schließt.



Dabei entsteht ein Methyl in Stellung 2 des Glyoxalinkernes, das durch Abbau sicher nachgewiesen werden konnte. Auch hier konnte *nur ein einziges Acetyl* durch Verseifung abgespalten werden, trotzdem das Umsetzungsprodukt rein analytisch um 2 Acetyle reicher war als der Ausgangsstoff.

Bei der Acetylierung der Harnsäure liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als der in 8 stehende Kohlenstoff bei der Umsetzung als Kohlendioxyd austritt. Wesentlich ist aber, daß auch hier ein Reaktionsverlauf denkbar ist, der zu einem Stoffe mit einem neuen Ringsysteme führt, das unter Mitwirkung eines Acetyls entstanden ist; nämlich zu einem *9-Acetyl-2,6,8-trioxy-8-methyl-8,9-dihydro-purin*:



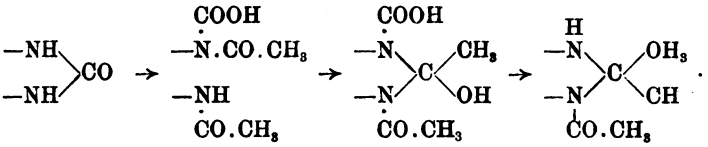
(III)

Sein Entstehen kann durch folgende Formelreihe wiedergegeben werden, wobei je nur der rechte Teil der Harnsäureformel geschrieben ist:

---

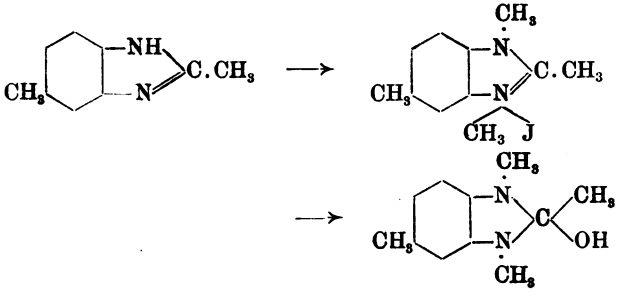
[1]) H. Biltz, K. Seydel, E. Hamburger-Glaser, A. 428, 198 (1922).

Digitized by Google



Nach diesem Schema spaltet sich die Harnsäure an der Bindung 8,9 und nimmt 2 Acetyle an den Stickstoffatomen in 7 und 9 auf; der neue Ringschluß erfolgt unter Wanderung des an 9 befindlichen Wasserstoffs an den Sauerstoff des Acetyls in 7, wodurch in 8 ein Hydroxyl entsteht; und Kohlendioxyd tritt aus. Wahrscheinlich folgen diese Teilumsetzungen einander unmittelbar, so daß das dabei denkbare Di(acetylamino)-pyrimidin zu keiner Zeit in nennenswerter Menge im Reaktionsgemische vorhanden ist.

Die Formel eines 2,6,8-Trioxy-8-methyl-8,9-dihydropurins (IV), die durch Herausnahme des Acetyls aus der unseres Zwischenproduktes entsteht, entspricht der Formulierung, die Niementowski[1]) zur Veranschaulichung eines *2-Oxy-tetramethyl-dihydro-benzimidazols* benutzte, das er aus 2,5-Dimethyl-benzimidazol beim Methylieren mit Jodmethyl und Ersatz des Jods durch Hydroxyl in dem zunächst entstehenden Jodmethylate unter Umlagerung erhielt:



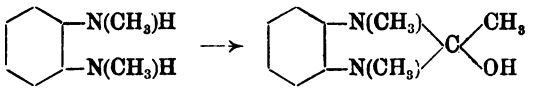
Entsprechende Carbinole fand O. Fischer[2]) teils auf

[1]) St. Niementowski, B. **20**, 1886—1888 (1887); vgl. dazu J. Pinnow, C. Saemann, B. **32**, 2182 (1899).

[2]) O. Fischer, B. **34**, 930 (1901). O. Fischer, M. Rigaud, B. **34**, 4205 (1901).

Digitized by Google

demselben Wege, z. B. aus Benzimidazol, aus Naphthimidazol, aus 1-Phenyl-benzimidazol; teils aber auch aus Orthodiaminen, deren beide Aminogruppen je *einmal* alkyliert waren. Nach diesem zweiten Verfahren wurde aus N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin und Essigsäureanhydrid das *1,2,3-Trimethyl-2-oxy-2,3-dihydro-benzimidazol* gewonnen:



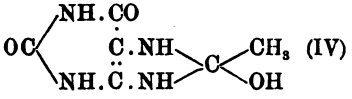
Dies Verfahren entspricht weitgehend der Umsetzung, die Harnsäure durch kochendes Essigsäureanhydrid erfährt. Neu ist aber, daß bisher solche Carbinolstoffe nur dann erhalten wurden, wenn beide Aminogruppen je einmal substituiert waren, während bei der Harnsäure das anscheinend nicht der Fall zu sein braucht. Bei näherer Betrachtung kann aber auch dieser Unterschied fallen, wenn man annimmt, daß das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäure entstehende Carboxyl-diacetyl-diamino-dioxypyrimidin, wie oben formuliert, *zunächst* Ringschluß erleidet und *nun erst* Carboxyl verliert. Dann wären die erforderlichen Substituenten während des Ringschlusses vorhanden, und zwar in Gestalt des Carboxyls und des einen Acetyls; und eigenartig wäre nur, daß diese beiden aziden Gruppen den gleichen Einfluß wie in den früheren Beispielen die Alkyle ausüben. Wenn diese Ausführungen richtig sind, so wäre damit der Reaktionsverlauf unserer Acetylierung von Harnsäure mit der gegebenen Formelreihe in allen Stufen sichergestellt.

Die neue Auffassung des Boehringerschen Zwischenproduktes wird durch die Unmöglichkeit, mehr als *ein* Acetyl aus ihm abzuspalten, bewiesen. Weder Säuren noch Laugen sind dazu imstande. Sie steht im Einklange mit dem weiteren Verhalten des Stoffes, über das jetzt berichtet sei.

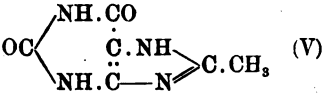
Digitized by Google

Wie schon gesagt, verliert er bei geeigneter Verseifung ein Acetyl und liefert *2,6,8-Trioxy-8-methyl-8,9-dihydro-purin* (IV), das sich als amphoterer Stoff erwies. Als Säure ist es einbasisch, als Base zweisäurig. Als Säure ist es stärker denn als Base; sein Sulfat und Perchlorat werden durch Wasser leicht gespalten, während das Kaliumsalz sich aus Wasser umkrystallisieren läßt. Die Säurenatur beruht zweifellos auf dem an 3 stehenden Wasserstoff, der auch in der Harnsäure am stärksten sauer ist[1]); denn sie schwindet, wenn dieser Wasserstoff durch Methyl ersetzt wird. In den Salzen mit Mineralsäuren lagern sich diese wahrscheinlich an die an 7 und 9 stehenden Stickstoffatome. Das überchlorsaure Salz ist durch den niedrigen und bemerkenswert scharfen Zersetzungsp. 163—164° (k. Th.) ausgezeichnet und eignet sich zur Charakterisierung des weder Schmelz- noch Zersetzungspunkt aufweisenden Trioxy-methyl-dihydropurins.

Bei vielstündiger Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid verliert unser Trioxy-methyl-dihydropurin 1 Mol Wasser und geht in *8-Methyl-xanthin* (V) über.



(IV)



(V)

Seine Acetylverbindung (III) verliert unter den gleichen Bedingungen, und zwar etwas leichter, 1 Mol Essigsäure, wobei das gleiche Methylxanthin gebildet wird.

Diese letzte Umsetzung ist von Interesse, weil sie die Stelle des Acetyls im Zwischenprodukte als in 9, und somit die Aufspaltung der Harnsäure als in 8,9 erweist. Denn wenn die Harnsäure in 7,8 aufgespalten und Acetyl in 7 getreten wäre, würde unter Berücksichtigung der Ausführungen auf S. 73 ein 8-Methyl-Δ-7,8-isoxanthin entstehen müssen, was wegen Überführbarkeit des 8-Methyl-xanthins in Kaffein nicht der Fall ist.

[1]) H. Biltz, L. Herrmann, B. **54**, 1676 (1921).

Digitized by Google

Über die Salzbildung des 8-Methyl-xanthins ist im letzten Abschnitte dieses Aufsatzes gehandelt.

Von Interesse ist eine *Benzoylverbindung*, die durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Kaliumsalz von Trioxy-methyl-dihydropurin bei 100° entsteht. In ihr ist das Benzoyl auffallend locker gebunden, so daß nicht anzunehmen ist, daß es an der gleichen Stelle wie das Acetyl in der Acetylverbindung steht. Wir vermuten, daß es ebenso wie das Kalium den an 3 stehenden Wasserstoff ersetzt hat und entweder am Stickstoff 3 oder am Sauerstoff 2 der tautomeren Form seinen Platz hat.

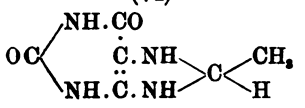
Eingehend haben wir uns mit der Reduktion beschäftigt. Unter dem Einflusse von rauchender Jodwasserstoffsäure wird das in 8 stehende Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt. Der Vorgang ist nicht als eine Entwässerung und darauffolgende Anlagerung von Wasserstoff an die entstandene Doppelbindung aufzufassen, weil einerseits Jodwasserstoff nicht zur Wasserstoffanlagerung an Doppelbindungen geeignet ist; und weil vor allem 8-Methyl-xanthin sich bei der gleichen Behandlung nicht reduzieren läßt. Wir sehen in diesem Verhalten eine wesentliche Bestätigung unserer Formulierung, die um so erwünschter ist, als eine unmittelbare Hydroxylreaktion des Hydroxyls in 8 fehlt. Das so gebildete *8-Methyl-8,9-dihydro-xanthin* (VI) — unseres Wissens der erste Vertreter von Dihydroxanthinen, bzw. von Harnsäuren, deren in 8 stehender Sauerstoff durch 2 Wasserstoffe ersetzt ist — ist ebenfalls amphoter. Es löst sich in Laugen und Ammoniaklösung offenbar unter Salzbildung, während es von Wasser so gut wie gar nicht aufgenommen wird. Von der Darstellung solcher Salze wurde abgesehen, weil schon die bei Zimmertemperatur bereiteten Lösungen rosa, die bei höherer Temperatur bereiteten tiefrot aussahen, was auf Zersetzung wies. Dagegen war das jodwasserstoffsauere Salz bequem zu erhalten. Es interessierte, weil in ihm eine etwas größere Basizität zutage tritt als bei dem

Digitized by Google

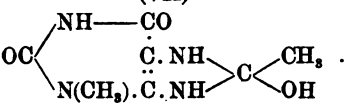
entsprechenden Salze des Trioxy-methyl-dihydropurins. Das hängt ersichtlich damit zusammen, daß bei dem letzteren das in 8 stehende Hydroxyl die Basizität der benachbarten Stellen abschwächt, während ein gleicher abschwächender Einfluß beim 8-Methyl-dihydroxanthin nicht vorhanden ist.

Trioxy-methyl-dihydropurin nimmt in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat ein Methyl auf. Es gelang, die Stellung dieses neuen Methyls als in 3 zu erweisen. Das Methylierungsprodukt ist also *2,6,8-Trioxy-3,8-dimethyl-Δ,8,9-dihydro-purin* (VII).

(VI)



(VII)



Zunächst wurde festgestellt, daß Jodwasserstoff unter den Bedingungen der Zeiselschen Methoxylbestimmung kein Methyl abspaltet; das neue Methyl steht also an Stickstoff. Oxydation mit Chlorwasser führte zu *Methylalloxan*; somit muß das Methyl in 1 oder 3 seinen Platz haben. Daß letzteres der Fall ist, wurde dadurch bewiesen, daß der Stoff unter dem Einflusse kochenden Essigsäureanhydrids Wasser abgab und in das durch die Boehringerschen Untersuchungen bekannt gewordene *3,8-Dimethyl-xanthin* überging. Ein Vergleichspräparat wurde aus synthetischer, also zuverlässig reiner 3-Methylharnsäure nach der Boehringerschen Vorschrift hergestellt: es erwies sich als gleich mit unserem Präparate.

Auch mit *Diazomethan* wurde zu methylieren versucht, da wir erwarteten, daß das in 8 stehende Hydroxyl dabei ein Methyl aufnehmen würde. Das war nicht der Fall. Überhaupt gelang es auf keinem Wege, dies Hydroxyl durch Umsetzungen unmittelbar nachzuweisen, woran Zahl und Eigenartigkeit der Nachbarn Schuld sein wird.

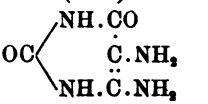
Eine weitere Versuchsreihe nahm ihren Ausgang vom *2,4-Dioxy-5,6-diamino-pyrimidin* (VIII). Dieser Stoff

Digitized by Google

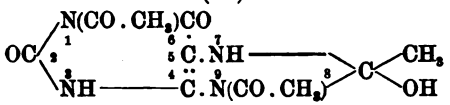
wurde nach dem vortrefflichen Traubeschen Verfahren[1]) hergestellt; nur in einigen Einzelheiten wurde abgewichen. Trotzdem wir kaum etwas Neues bringen, haben wir die Arbeitsvorschrift, die sich aus unseren Versuchen ergab, im folgenden mitgeteilt, weil wir glauben, Späteren die Herstellung dieses wichtigen Ausgangsmaterials dadurch zu erleichtern. Auch charakterisierten wir den Stoff durch einige Salze.

Besonders interessierte uns die Acetylierung. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Essigsäureanhydrid zum Kochen entstand eine *Diacetylverbindung des Trioxymethyl-dihydropurins* (IX), die beim Verseifen in die oben beschriebene Monoacetylverbindung und weiter in Trioxymethyl-dihydropurin übergeführt werden konnte. Das eine Acetyl war leicht abspaltbar und wird seinen Platz vielleicht in 1 haben (IX); jedenfalls nicht in 3, da der Stoff sich — anders als das vorher beschriebene Methylierungsprodukt mit Methyl in 3 — in Laugen und Ammoniaklösung leicht auflöst, also den aziden Wasserstoff in 3 noch besitzen wird. Möglich wäre allerdings auch

(VIII)



(IX)



sein Platz in Stellung 7. Als Grund könnte dafür angeführt werden, daß sich — wie oben auf S. 74 ausgeführt wurde — anscheinend nur solche Orthodiamine, die an beiden Stickstoffatomen substituiert sind, mit Essigsäureanhydrid zu den 2-Oxy-dihydro-imidazolen umsetzen; wenn hier eine Gesetzmäßigkeit vorläge, so wären 2 Acetyle als Substituenten vorhanden; und das dritte bewirkte den Ringschluß.

Im letzten Teile der Abhandlung ist über das *8-Methyl-xanthin* (V) gehandelt. Seine Säurenatur folgt

[1]) W. Traube, B. 33, 1380 (1900).

Digitized by Google

aus seiner leichten Löslichkeit in Laugen; seine Basenatur wurde durch eine Reihe von Salzen mit Mineralsäuren belegt. Alle diese Salze werden durch Wasser leicht gespalten. Sehr bemerkenswert ist, daß sich 8-Methyl-xanthin als einsäurige und als zweisäurige Base betätigen kann: mit Salpetersäure wurden die beiden Salze erhalten, während Xanthin — abgesehen von einem sauren Sulfate — nur einbasisch ist. Das überchlorsaure Salz des 8-Methyl-xanthins krystallisiert gut, hat einen scharfen Zersetzungspunkt und eignet sich deshalb zum Nachweise des Stoffes.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß unsere Untersuchung keine Tatsache ergeben hat, die gegen unsere neue Formulierung des Zwischenprodukts spricht.

Versuche.

9-Actyl-2,6,8-trioxy-8-methyl-8,9-dihydro-purin (III).

Der eben genannte Stoff, der für die vorliegende Untersuchung das Ausgangsmaterial darstellte, wurde nach den Angaben der Fabrik von Boehringer & Söhne[1]) hergestellt. Die Angaben fanden Bestätigung und sind im folgenden um einige Einzelheiten erweitert.

2 Portionen von je 50 g roher Harnsäure und 150 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid wurden mit 25 g über Kali destilliertem Pyridin in einem geräumigen Rundkolben unter Rückfluß auf dem Babotrichter lebhaft gekocht. Einige Siedesteinchen verhinderten Stoßen. Nach rund 15stündigem, ununterbrochenem Sieden war die Umsetzung beendet; das wurde daran erkannt, daß eine Probe des bräunlichen Bodenkörpers auf kochende Silberammoniaksalzlösung bei kurzem Erhitzen nicht mehr reduzierend wirkte. Nach dem Erkalten wurde abgesogen, mit Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet. Ausbeute etwa 78 g. Das Rohprodukt ließ sich nach dem Trocknen leicht fein zer-

[1]) C. F. Boehringer & Söhne, D.R.P. 126797; C. 1902, I, 80.

Digitized by Google

reiben. Zur Entfernung von beigemengten 18—19 g *8-Methyl-xanthin*, das in Wasser kaum merklich löslich ist, wurde es mit $2^1/_2$ Liter Wasser $^1/_4$ Stunde gekocht; das gelbe Filtrat wurde mit etwas Tierkohle aufgekocht, und die durch Papiermasse gesogene Lösung auf etwa $1^1/_2$ Liter eingeengt. Beim Abkühlen schieden sich 57—58 g einheitliche, fast farblose Nädelchen, die asbestartig verfilzt und oft igelig zusammengewachsen waren, aus. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch etwa 2 g gewonnen werden. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohlezusatz wurde völlig gereinigt; die dabei abfallenden Mutterlaugen wurden zum Ausziehen weiterer Mengen Rohprodukt benutzt.

Ein bei 125—130° getrocknetes Präparat wurde analysiert.

0,1340 g Subst.: 28,0 ccm N bei 14° und 758 mm.[1])

$C_8H_{10}O_4N_4$ Ber. N 24,8 Gef. N 24,5.

Der Stoff löste sich wenig in Wasser (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 1,8) zu einer auch bei reinen Präparaten stets gelben Lösung; er löste sich kaum in kaltem Wasser, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigester; und nicht merklich in den übrigen üblichen organischen Lösungsmitteln. Laugen lösten erheblich. Ein Schmelz- oder Zersetzungspunkt war nicht zu beobachten; bei nicht zu langsamem Erhitzen trat etwas oberhalb 300° Bräunung, weiterhin Vertiefung der Farbe und schließlich Verkohlung ein.

2,6,8-Trioxy-8-methyl-8,9-dihydro-purin (Formel IV).

Der Acetylverbindung kann, wie schon in der Boehringerschen Patentschrift angegeben ist, ein Acetyl, und zwar nur 1 Acetyl entzogen werden. Zweckmäßige Bedingungen dazu, die nicht mitgeteilt sind, wurden erst

[1]) Bei allen Analysen dieser Untersuchung wurde der Stickstoff über 23-prozentiger Kalilauge abgelesen.

Digitized by Google

nach einigen Versuchen erkannt. Dabei stellte sich heraus, daß etwa $^1/_4$stündiges Kochen einer Lösung in 10-prozentiger Kali- oder Natronlauge eine Verseifung noch nicht herbeiführt; wurde 23-prozentige Kalilauge genommen, und eine $^1/_2$ Stunde gekocht, so fand weitergehende Zersetzung statt, deren Produkte sich beim Ansäuern amorph abschieden und nicht zur Krystallisation zu bringen waren. Dagegen führte längere Einwirkung von Lauge bei Zimmertemperatur zum Ziele.

Der Verlauf der Verseifung ließ sich gut verfolgen, als eine bei Wasserbadtemperatur hergestellte Lösung von 0,5 g Acetylverbindung in 5 ccm 10-prozentiger Natronlauge in verschlossenem Kölbchen bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde. Von Tag zu Tag wurden kleine Proben mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die Abscheidung aus Wasser umkrystallisiert und mikroskopisch untersucht. Nach etwa $1^1/_2$ Tagen zeigten sich neben den feinen Nädelchen der Acetylverbindung breite Tafeln ihres Verseifungsproduktes; nach 8 Tagen waren die Nädelchen völlig verschwunden.

Diese Erfahrung führte zu folgender Vorschrift: 10 g Acetylverbindung werden in 100 ccm 10-prozentiger Natronlauge unter kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die Lösung bleibt in verschlossenem Gefäße 7 Tage stehen. Dabei hellt sich die ursprünglich gelbbraune Farbe etwas auf. Um eine leichter filtrierbare, grobkörnige Abscheidung zu erhalten, wird mit 200—250 ccm Wasser verdünnt und dann erst mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei die Flüssigkeit fast farblos wird. Nach kurzer Zeit, namentlich nach Anreiben der Gefäßwandung setzt Krystallisation ein, die im Eisschranke über Nacht sich vollendet. Ausbeute 7,5 g. Nach Umkrystallisieren aus der 40 bis 45 fachen Menge Wasser liegen einheitliche, gut ausgebildete, gestreckte, tafelförmige Prismen, teilweise mit abgeschrägten Enden, vor, die häufig zu Büscheln oder Rosetten vereinigt sind. Wenn das Ausgangsmaterial

Digitized by Google

nicht gereinigt ist, muß beim Umkrystallisieren Tierkohle hinzugesetzt werden.

Ein bei 125—130° getrocknetes Präparat wurde analysiert.

0,1094 g Subst.: 0,1568 g CO_2, 0,0434 g H_2O. — 0,1314 g Subst.: 33,8 ccm N bei 14° und 763 mm.

$C_6H_8O_3N_4$	Ber. C 39,1	H 4,4	N 30,4
	Gef. „ 39,1	„ 4,4	„ 30,4.

Der Stoff löste sich wenig in kaltem Wasser; in siedendem mit der Löslichkeit 1,8, wobei im Unterschiede zu seiner Acetylverbindung eine farblose Lösung entstand. Organischen Lösungsmitteln gegenüber verhielt er sich wie diese. Laugen, auch Ammoniak nahmen ihn reichlich auf; ebenso konz. Mineralsäuren. Ein Schmelz- oder Zersetzungspunkt war nicht zu beobachten; oberhalb 300° erfolgte Bräunung, weiterhin Schwärzung und schließlich Verkohlung.

Verseifung der Acetylverbindung mit Säuren. Wir beobachteten eine Verseifung, als wir Jodwasserstoff auf die Acetylverbindung einwirken ließen. 0,5 g wurde mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure unter gelegentlicher Entfärbung durch ein Kryställchen Phosphoniumjodid $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde abgekühlt und mit 25—30 ccm Wasser verdünnt. Nach einiger Zeit wurde die 0,3—0,4 g betragende Abscheidung abgesogen und mit Wasser, Alkohol und etwas Äther gewaschen. Zur Reinigung wurde sie in wenig Natronlauge aufgenommen und nach Verdünnung mit Wasser durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt. Die Fällung wurde mit 25 ccm Wasser ausgekocht, wobei ein wenig *8-Methyl-8,9-dihydroxanthin* (VI) ungelöst blieb. Aus dem Filtrate krystallisierte 0,1—0,2 g Trioxy-methyl-dihydropurin in den oben beschriebenen Krystalltafeln.

Es ist zweifellos, daß eine Acetylverbindung von Dioxy-diamino-pyrimidin bei dieser energischen Einwirkung von Säure alles Acetyl verloren hätte, zumal

Digitized by Google

die Monoformylverbindung durch Mineralsäuren verseift werden kann.[1])

Kaliumsalz. 1 g reines Trioxy-methyl-dihydro-purin wurde bei Zimmertemperatur in einer Lösung von 1 g Kali in 10 ccm Wasser aufgenommen. Die schwach gelbliche Lösung wurde bis zur bleibenden Trübung mit Alkohol versetzt, wozu etwa 100 ccm nötig waren. Die trübe Lösung setzte bei mindestens 8stündigem Aufbewahren an einem kühlen Platze 0,8 g Kryställchen ab; lange haarfeine, biegsame Nädelchen, die häufig zu einem dichten Polster verfilzt waren. Sie wurden mit Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrate konnte durch weiteren Alkoholzusatz noch 0,2 g minder reines Präparat abgeschieden werden.

0,4354 g Subst.: 0,1792 g K_2SO_4.

$C_6H_7O_3N_4K$ Ber. K 17,6 Gef. K 18,5.

Das Salz löste sich reichlich in Wasser und konnte aus konzentrierter Lösung durch Alkohol wieder abgeschieden werden; in Alkohol löste es sich kaum. Säuren, auch Essigsäure, zersetzten es zu Trioxy-methyl-dihydropurin. Dagegen war es gegen Kohlensäure ziemlich beständig, was auf eine nicht ganz unbeträchtliche Säurenatur des Purinstoffes schließen ließ; so konnte ein angefeuchtetes Präparat 12 Stunden offen der Laboratoriumsluft ausgesetzt werden, ohne daß es Kohlensäure anzog. Bei mäßig schnellem Erhitzen bräunte es sich von 310° ab, wurde allmählich dunkler und zersetzte sich unter Aufschäumen und Schwärzung bei etwa 415—417° (l. Th.).

Silbersalz. Eine bei Zimmertemperatur bereitete Lösung von 1 g des eben beschriebenen Kaliumsalzes in 30 ccm Wasser wurde mit 2,6 ccm n-Silbernitratlösung versetzt. Sofort schied sich ein weißer, amorpher Niederschlag ab, der zunächst nicht filtrierbar war, aber bei längerem Stehen im Dunkeln unter wiederholtem Umschütteln grobkörniger wurde. Er wurde mit Wasser, Alkohol und etwas Äther schnell gewaschen und im Vakuumexsiccator im Dunkeln getrocknet. Ausbeute 0,8 g.

0,2435 g Subst.: 0,0902 g Ag.

$C_6H_7O_3N_4Ag$ Ber. Ag 37,1 Gef. Ag 37,0.

Am Tageslichte schwärzte und zersetzte sich das Silbersalz bald. In Wasser löste es sich kaum, wohl aber in Laugen; in organischen Lösungsmitteln nicht merklich. Siedendes Wasser spaltete es; aus dem Filtrate konnte Trioxy-methyl-dihydropurin zurückerhalten werden.

Perchlorat. Die Herstellung des Perchlorats interes-

[1]) W. Traube, B. 33, 1383 (1900).

Digitized by Google

sierte, weil Perchlorate in der Xanthinreihe nach neueren Erfahrungen des hiesigen Instituts vielfach einen verhältnismäßig niedrig liegenden, scharfen Zersetzungspunkt besitzen und sich deshalb zur Charakterisierung gut eignen.

1,2 g fein zerriebenes Trioxy-methyl-dihydropurin wurde in einem Probierglase mit einem Gemische von 2 ccm 30-prozentiger und 1 ccm 70-prozentiger Überchlorsäure bei gelindem Erwärmen gelöst. Die zunächst hell-, dann dunkelrote Lösung wurde schnell durch gehärtetes Filtrierpapier gesogen und mit Eis gekühlt. Nach kurzem Anreiben schied sich binnen $^1/_2$ Stunde 1 g farblose, feine, aber schlecht ausgebildete Prismen ab. Sie wurden auf gehärtetem Filtrierpapier scharf abgesogen und dann auf Ton abgepreßt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbte sich das Salz von etwa 80° ab rosa, dann rot; und bei 163—164° (k. Th.) zersetzte es sich unter Gasentwicklung zu einer gelben Schmelze.

Durch Wasser wurde es gespalten, wobei sich die Krystalle milchig trübten; nach $^1/_2$ Stunde war die Spaltung beendigt. Durch Titrieren der dabei frei werdenden Säure in Gegenwart von Phenolphtalein läßt es sich bequem analysieren.

0,1077 g Subst. verbrauchten 5,74 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (log Titer = 0,01424). — 0,1131 g Subst. verbrauchten 6,02 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$C_6H_8O_5N_4 \cdot 2HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 52,2 Gef. $HClO_4$ 55,3, 55,3.

Die Plusfehler der Analysen zeigen an, daß die Krystalle — wie zu erwarten war — etwas freie Überchlorsäure festgehalten haben.

Zum präparativen Nachweise der Spaltung des Perchlorats durch Wasser wurde 0,5 g in siedendem Wasser gelöst. Beim Abkühlen schied sich etwa 0,25 g Trioxymethyl-dihydropurin ab und wurde an Krystallform und Schmelzerscheinungen erkannt.

Sulfat. 1 g Trioxy-methyl-dihydropurin wurde in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Die farblose Lösung wurde abgekühlt und unter Umrühren mit 10—15 ccm

Digitized by Google

kaltem Wasser versetzt, wobei sie sich rosa färbte. Bei Kühlen mit Eis und Anreiben der Gefäßwandung schieden sich in $^1/_2$ Stunde 0,8 g schlecht ausgebildete Krystalle ab. Sie wurden auf gehärtetem Filtrierpapier abgesogen und auf Ton abgepreßt. Auch das Sulfat konnte mit Wasser zerlegt und titrimetrisch analysiert werden.

0,2456 g Subst. verbrauchten 17,6 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (log Titer = 0,01424). — 0,3129 g Subst. verbrauchten 22,5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$C_6H_8O_3N_4 \cdot H_2SO_4$ Ber. H_2SO_4 34,8 Gef. H_2SO_4 36,3, 36,4.

Das Sulfat zeigte keinen Schmelz- oder Zersetzungspunkt; eine Probe färbte sich bei steigender Temperatur dunkler und verkohlte schließlich. Aus seiner wäßrigen Lösung krystallisierte beim Abkühlen Trioxy-methyl-dihydropurin. Wegen dieser leichten Spaltbarkeit darf bei Bereitung des Salzes nicht mehr Wasser als angegeben verwendet werden.

Durch einige Versuche wurde festgestellt, daß auch ein *salzsaures* und ein *salpetersaures Salz* hergestellt werden können. Ersteres krystallisierte aus einer Lösung von 0,5 g in 10 ccm konzentrierter Salzsäure und zeigte ebensowenig wie das schwefelsaure Salz einen Schmelz- oder Zersetzungspunkt. Auch diese Salze wurden durch Wasser leicht gespalten.

Es interessierte uns, *Formaldehyd* mit Trioxy-methyl-dihydropurin zur Einwirkung zu bringen, da es möglich schien, auf diese Weise ein tricykliches System zu erhalten, entsprechend dem Systeme mit einem CONC-Ringe, worüber letzthin berichtet wurde.[1]) Wir ließen z. B. eine aus 1 g Trioxy-methyl-dihydropurin, 1 g Kali und 12,5 ccm Wasser bereitete Lösung mit 3 g Formalin 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure wurde auf dem Wasserbade eingeengt, und das sich dabei nach und nach ausscheidende Kaliumchlorid mehrfach abgesogen. Es blieb schließlich eine schmierige Masse, die auf keine Weise in Krystalle übergeführt werden konnte. Wahrscheinlich sind mehrere Oxymethyle eingetreten, die bekanntlich die Krystallisierbarkeit der Stoffe vermindern. Versuche mit kürzerer Einwirkungsdauer führten zu Gemischen mit dem Ausgangsstoffe.

Oxydation des 2,6,8-Trioxy-8-methyl-8,9-dihydro-purins. Bei einer größeren Reihe von Versuchen mit verschiedenen Oxydationsmitteln gelang es nicht, eine glatte Oxydation zu erzielen. Entweder fand nur geringe Einwirkung

[1]) H. Biltz, K. Seydel, E. Hamburger-Glaser, A. 428, 241 (1922).

Digitized by Google

oder weitgehende Spaltung statt. Nahestehende Oxydationsprodukte wurden nicht gefaßt. Bei Einwirkung von warmem Chlorwasser entstand *Alloxan*, das wir als Violursäure herausarbeiteten.

In ein auf 80° erwärmtes Gemisch von 1 g Trioxymethyl-dihydropurin und 10 ccm Wasser wurde Chlor in lebhaftem Strome geleitet, bis nach etwa 2 Minuten alles gelöst war. Freies Chlor wurde dadurch entfernt, daß durch die Lösung etwa 1 Stunde Luft unter Unterdruck gesaugt wurde. Dann wurde die farblose Lösung neben schwach angefeuchtetem Kaliumhydroxyd im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure auf etwa 3 ccm eingeengt und mit etwas Natriumacetat und $^1/_2$ g salzsaurem Hydroxylamin $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich eine geringe Menge Violursäure ab, die an ihren Eigenschaften, zumal der Zersetzungstemperatur 250—252° (k. Th.) unter Rötung erkannt wurde.

8-Methyl-xanthin (Formel V).

Das von uns in Stellung 8 des Trioxy-methyl-dihydropurins angenommene Hydroxyl kann mit dem in 9 stehenden Wasserstoff als Wasser austreten, wobei das Boehringersche 8-Methyl-xanthin entsteht. Die Wasserabspaltung erfolgt nur unter energischen Bedingungen. Sie konnte nicht erreicht werden durch Verschmelzen mit entwässerter Oxalsäure, wobei eine nicht krystallisierbare Schmiere entstand; auch nicht durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei das schwefelsaure Salz gebildet wurde. Wohl aber durch langes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zum Kochen.

1 g getrocknetes, fein zerriebenes Trioxy-methyl-dihydropurin wurde mit 25 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid unter Rückfluß zum Kochen erhitzt. Lösung erfolgte dabei nicht. Von Zeit zu Zeit wurden Proben des Bodenkörpers untersucht. Nach 2- und auch nach 6-stündigem Kochen war keine wesentliche Veränderung erfolgt. Es wurde weiter gekocht, bis eine Probe nach

Digitized by Google

Aufnahme in verdünnter, warmer Natronlauge und Ansäuern nicht mehr die Krystalltafeln des Ausgangsmaterials zeigte, sondern ausschließlich ein amorphes Produkt gab. Das war nach etwa 22 Stunden der Fall. Nach dem Erkalten wurde abgesogen und mit Wasser und etwas Alkohol gewaschen. Ausbeute 0,6—0,7 g. Zur Reinigung wurde das hellbräunliche Produkt mit 2 ccm Wasser aufgeschlämmt und durch Zugabe von 15 ccm 10-prozentiger Natronlauge gelöst; die Lösung wurde mit 100 ccm heißem Wasser verdünnt, mit Tierkohle aufgekocht und durch Filtrierpapiermasse abgesogen. Das nunmehr hellgelbliche Filtrat gab nach Verdünnung mit weiteren 100 ccm heißem Wasser beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen Niederschlag, der aus amorphen Teilchen bestand. Ausbeute 0,4—0,5 g. Die Masse wurde einige Zeit warm gehalten, dann abgekühlt und abgesogen. Zur Analyse wurde mit einem Präparate diese Reinigung wiederholt.

0,1022 g Subst.: 0,1617 g CO_2, 0,0326 g H_2O. — 0,1866 g Subst.: 40,4 ccm N bei 15° und 745 mm.

$C_6H_6O_2N_4$	Ber. C 43,4	H 3,6	N 33,8
	Gef. „ 43,2	„ 3,6	„ 33,9.

Das Präparat war völlig gleich mit dem im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung näher beschriebenen 8-Methylxanthin. Aus sehr viel Wasser konnte es, wie dort angegeben ist, zu kleinen, schlecht ausgebildeten, farblosen Prismen umkrystallisiert werden. Es bräunte sich oberhalb 300° (l. Th.) und verkohlte bei weiterer Temperatursteigerung. Es ließ sich in das später beschriebene typische überchlorsaure Salz überführen: charakteristische, gut ausgebildete Täfelchen von rhombischem, dem Rechtecke nahe kommenden Umrisse und dem Zersetzungsp. 292 bis 294° (k. Th.) unter Bräunung und starker Gasentwicklung. Alles ebenso wie bei einem Vergleichspräparate.

Darstellung aus 9-Acetyl-trioxy-methyl-dihydropurin. Das gleiche 8-Methyl-xanthin entstand unter Austritt von Essigsäure aus der Acetylverbindung. Diese Ab-

Digitized by Google

spaltung konnte nicht durch Erhitzen bei Unterdruck erreicht werden; wohl aber durch 15-stündige Einwirkung der 20-fachen Menge kochenden Essigsäureanhydrids. Ausbeute 1,2 g aus 2 g. Reinigung und Nachweis wurde genau in der eben beschriebenen Weise durchgeführt.

Benzoylderivat des Trioxy-methyl-dihydropurin.

Versuche zur Benzoylierung nach Schotten führten nicht zum Ziele. Wohl aber setzte sich das Kaliumsalz des Trioxy-methyl-dihydropurins mit Benzoylchlorid um.

1 g gepulvertes und bei 125° getrocknetes Kaliumsalz wurde unter sorgfältigem Ausschlusse von Feuchtigkeit mit 2 g reinem Benzoylchlorid und 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff im Einschlußrohre 5 Stunden in siedendem Wasserbade unter gelegentlichem Umschwenken erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das schwach rosafarbene Umsetzungsprodukt abgesogen und mit kaltem Wasser, etwas Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0,8 g. Zur Reinigung wurde mit wenig Wasser aufgeschlämmt, das schwach alkalische Gemisch mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder abgesogen und ausgewaschen. Dann wurde schnell aus wenig siedendem Wasser umkrystallisiert. Sehr schmale, lang zugespitzte, feine Blättchen. Der Stoff färbte sich oberhalb 300° bräunlich und verkohlte bei steigender Temperatur langsam, ohne bis 420° einen Zersetzungspunkt aufzuweisen. Er löste sich erheblich in siedendem Wasser und in Laugen; dagegen kaum in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0,1121 g Subst.: 19,8 ccm N bei 13° und 756 mm.
$C_{12}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 19,5 Gef. N 20,7.

Der Plusfehler des Stickstoffwertes erklärt sich dadurch, daß schon beim Umkrystallisieren Benzoyl zum Teil abgespalten ist. Diese Spaltung erfolgt völlig bei $^1/_4$-stündigem Kochen von 0,5 g mit 35 ccm 15-prozentiger Schwefelsäure: beim Abkühlen krystallisiert Trioxy-methyl-dihydropurin.

Digitized by Google

8-Methyl-8,9-dihydro-xanthin (Formel VI).

Ein Studium der Reduktion unseres Trioxy-methyl-dihydropurins interessierte, weil es möglich erschien, das von uns in Stellung 8 angenommene Hydroxyl durch Wasserstoff zu ersetzen. Versuche mit Natrium in Äthyl- oder Amylalkohol, mit Natriumamalgam — auch unter Einleiten von Kohlendioxyd —, mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Schwefelwasserstoff führten nicht zum Ziele. Wohl aber bewährte sich *Jodwasserstoff*.

1 g fein zerriebenes Trioxy-methyl-dihydropurin wurde mit 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure unter wiederholter Zugabe eines Kryställchens Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade erwärmt, bis nach etwa 3 Stunden die Umsetzung beendet war. Die warme Lösung wurde unbeschadet ausgeschiedener Kryställchen eines jodwasserstoffsauren Salzes mit 50 ccm Wasser verdünnt und abgekühlt. Nach $^1/_2$ Stunde wurde 0,7 g Rohprodukt abgesogen uud mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung wurde mit 5 ccm Wasser aufgeschlämmt und durch Zugabe von 10 ccm verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht; die hellrote Lösung wurde mit 200 ccm Eiswasser verdünnt und durch schwaches Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefällt. Nach $^1/_2$ Stunde konnte 0,5 bis 0,6 g *8-Methyl-dihydroxanthin* abgesogen werden. Farblose, durchsichtige, einheitliche, schmale Blättchen von rhombischem Umrisse. Im Schmelzpunktröhrchen färbte sich das Präparat oberhalb 300° braun, dunkelte bei weiterer Temperatursteigerung stärker, wies aber bis 450° keinen Schmelz- oder Zersetzungspunkt auf.

0,1077 g Subst.: 0,1688 g CO_2, 0,0461 g H_2O. — 0,0574 g Subst.: 16,4 ccm N bei 14° und 766 mm.

$C_6H_6O_2N_4$	Ber.	C 42,8	H 4,8	N 33,3
	Gef.	„ 42,7	„ 4,9	„ 33,8.

Der Stoff löste sich in den üblichen Lösungsmitteln, auch in kaltem Wasser und verdünnten Mineralsäuren kaum oder gar nicht; etwas in warmem Wasser. Laugen, auch Ammoniaklösung nahmen ihn schon bei Zimmer-

Digitized by Google

temperatur reichlich zu hellroten, nach dem Erwärmen tiefroten Lösungen auf. Der Stoff zeigte Murexidreaktion.

Oxydation führte ihn nicht in Trioxy-methyl-dihydropurin zurück, sondern spaltete weitgehend auf; dabei entstand etwas *Alloxan.* Wir oxydierten zwei Portionen von je 1 g in der oben beschriebenen Weise mit Chlorwasser, und arbeiteten das gebildete Alloxan als Violursäure heraus. Die erhaltene Menge reichte gerade zur Identifizierung mittels Schmelz- und Mischschmelzpunktes.

Jodwasserstoffsaures Salz. Zur Gewinnung des im vorstehenden bereits erwähnten Salzes wurde 1 g Trioxymethyl-dihydropurin in der beschriebenen Weise mit Jodwasserstoff reduziert. Dann wurde mit Eiswasser gekühlt und nach $^1/_2$ Stunde 0,6 g glitzernde, kleine, sechsseitige Täfelchen scharf abgesogen, mit etwas wasserfreiem Äther gewaschen und auf Ton im Vakuumexsiccator getrocknet. Im Schmelzpunktröhrchen war von etwa 100° ab Bräunung und oberhalb 200° starke Jodabscheidung zu beobachten; weiterhin erfolgte Aufhellung und schließlich langsam einsetzende Verkohlung. Wasser und Alkohol spalteten reichlich, wenn auch nicht vollständig Jodwasserstoff ab.

0,1681 g Subst.: 0,0768 g J (nach Dennstedt).

$C_5H_8O_2N_4 \cdot HJ$ Ber. J 42,9 Gef. J 45,7.

Versuche, ein Perchlorat, Sulfat oder Nitrat herzustellen, scheiterten, da unser Methyldihydroxanthin sich schon bei schwachem Erwärmen mit diesen Säuren zersetzte, und keine Krystalle zu erhalten waren.

2,6,8-Trioxy-3,8-dimethyl-8,9-dihydro-purin (Formel VII).

Um festzustellen, welches das reaktionsfähige Wasserstoffatom im Trioxy-methyl-dihydropurin sei, wurde die Methylierung studiert. Diazomethan wirkte bei unseren Versuchen nicht ein; wohl aber *Dimethylsulfat.*

Eine Lösung von 5 g Trioxy-methyl-dihydropurin in 38 ccm n-Kalilauge wurde mit 11,5 g frisch destilliertem Dimethylsulfat einige Minuten kräftig geschüttelt. Nach

Digitized by Google

einer Stunde, während deren unter oftmaligem Schütteln die Hauptmenge Dimethylsulfat verbraucht war, kamen aus der noch alkalischen Lösung seideglänzende Nädelchen. Am nächsten Tage wurde abgesogen und reichlich mit Alkohol und etwas Äther gewaschen. Ausbeute 3,5—4 g. Umkrystallisiert wurde aus Wasser unter Zugabe der gleichen Menge Alkohol. So wurden feine, lange, biegsame Nädelchen mit Seidenglanz erhalten, die oft verfilzt waren. Bei nicht zu langsamem Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen wurde von etwa 283° (k. Th.) Bräunung und leichtes Sintern und bei 304° (k. Th.) Zersetzung unter starker Gasentwicklung beobachtet. Präparate, die durch dreimaliges Umkrystallisieren sehr sorgfältig gereinigt waren, zeigten nicht mehr das Sintern und die Bräunung, sondern nur einen Zersetzungsp. 305 bis 306° (k. Th.).

0,1328 g Subst.: 0,2058 g CO_2, 0,0629 g H_2O. — 0,1195 g Subst.: 28,9 ccm N bei 16° und 753 mm. — 0,1249 g Subst.: 31,2 ccm N bei 17° und 754 mm.

$C_7H_{10}O_3N_4$	Ber. C 42,4	H 5,1	N 28,3	
	Gef. „ 42,3	„ 5,3	„ 27,9, 28,7.	

Der Stoff löste sich sehr reichlich in siedendem, wenig in kaltem Wasser; kaum in Alkohol, Aceton, Essigester, Äther. Durch verdünnte, heiße Mineralsäuren und Laugen wurde Methyl nicht abgespalten: entweder erfolgte keine Änderung oder bei energischer Einwirkung eine weitgehende Zersetzung, die nicht zu krystallisierbaren Stoffen führte. Bei längerem Stehen an der Luft färbten sich auch reine Präparate oberflächlich hellrot.

Durch Kochen mit Jodwasserstofflösung nach Zeisel konnte Methyl nicht abgespalten werden; es hat seinen Platz also nicht an Sauerstoff. Daß es im Pyrimidinkerne an Stickstoff steht, zeigte die Oxydation.

Oxydation. Oxydiert wurde auf die oben beschriebene Weise mit Chlorwasser. In eine heiße Lösung von 1 g Trioxy-dimethyl-dihydropurin in 8 ccm Wasser wurde während 2 Minuten Chlor in lebhaftem Strome geleitet.

Digitized by Google

Durch Lüften wurde freies Chlor entfernt; dann wurde zunächst auf dem Wasserbade, dann im Vakuumexsiccator eingeengt und von reichlich abgeschiedenem Ammoniumchlorid, das mit etwas Alkohol und Äther nachgewaschen wurde, abgesogen. Nach Wegdunsten der organischen Lösungsmittel wurde mit 0,2 g salzsaurem Hydroxylamin und etwas Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten abgesogen. Ausbeute 0,2—0,3 g *Methyl-violursäure-monohydrat.* Umkrystallisiert wurde aus wenig Wasser: feine Nädelchen. Zersetzungsp. 202—203° (k. Th.) unter Rötung und starkem Aufschäumen. Ebenso verhielt sich ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.[1])

Hierdurch war bewiesen, daß das neue Methyl in Stellung 1 oder 3 seinen Platz hat. Einen endgültigen Entscheid gab die Wasserabspaltung, die zu *3,8-Dimethyl-xanthin* führte.

3,8-Dimethyl-xanthin.

Ein Gemisch von 1 g Trioxy-dimethyl-dihydropurin, 10 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 1 bis 2 Tropfen Pyridin wurde $2^1/_2$—3 Stunden unter Rückfluß auf einem Babotrichter lebhaft gekocht; dabei verschwand die anfangs mitunter vorhandene schwache Rotfärbung. Nach dem Erkalten wurde 0,8 g Rohprodukt abgesogen und mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen. Zur Reinigung wurde es zweimal aus Wasser unter Zugabe von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Lange, feine, glänzende Nädelchen, die öfters zu Büscheln verwachsen oder auch verfilzt waren. Zersetzungsp. 353—355° am langen Thermometer unter lebhafter Gasentwicklung. Ein bei 125° getrocknetes Präparat wurde analysiert.

0,1158 g Subst.: 0,1972 g CO_2, 0,0475 g H_2O. — 0,1238 g Subst.: 34,7 ccm N bei 21° und 753 mm.

$C_7H_8O_2N_4$	Ber. C 46,6	H 4,5	N 31,1
	Gef. „ 46,4	„ 4,6	„ 31,6.

Der Stoff löste sich in siedendem Wasser mit der

[1]) H. Biltz, T. Hamburger, B. 49, 644 (1916).

Digitized by Google

Löslichkeit etwa 9; in kaltem Wasser kaum; ebensowenig in Alkohol, Äther, Chloroform. Laugen und verdünnte Säuren lösten ihn leicht.

Hiernach war es sehr wahrscheinlich, daß das Boehringersche 3,8-Dimethyl-xanthin[1]) vorliegt. Zum Beweise wurde ein Vergleichspräparat nach der Boehringerschen Vorschrift hergestellt.

3,8-Dimethyl-xanthin aus 3-Methyl-harnsäure. Da reine 3-Methyl-harnsäure erst in neuerer Zeit zuverlässig bekannt geworden ist[2]), lag die Möglichkeit vor, daß das Boehringersche Präparat von 3,8-Dimethyl-xanthin nicht ganz rein gewesen ist. Wir benutzten deshalb eine 3-Methyl-harnsäure, die nach der Traubeschen Vorschrift[3]) hergestellt und von 9-Methyl-harnsäure sicher frei war; sie zersetzte sich unter schon etwas vorher einsetzender Bräunung bei 359—360° (k. Th.).

Hiervon wurde 0,5 g mit 8 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Pyridin etwa 72 Stunden im Kochen gehalten, wobei einige Siedesteinchen das Stoßen verhinderten. Nach 1-tägigem Stehenlassen wurde abgesogen und mit Alkohol gewaschen. Das bräunliche Rohprodukt, das schon den Zersetzungspunkt 350—351° (k. Th.) aufwies, wurde aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Nun war das Präparat in jeder Beziehung mit dem aus Trioxy-dimethyl-dihydropurin erhaltenen gleich: in Krystallform, Zersetzungstemperatur — auch der eines Gemischs beider — und der Löslichkeit. Besonders erwähnt sei, daß es sich in siedendem Wasser ebenfalls mit der Löslichkeit 9 auflöst, während im Boehringerschen Patente die geringere Löslichkeit 1,3 angegeben ist.

---

[1]) C. F. Boehringer und Söhne, D. R. P. 121224. C. 1901, II 71.

[2]) H. Biltz, M. Heyn, A. 413, 98 (1916); B. 52, 768, 784 (1919).

[3]) W. Traube, B. 33, 3051 (1900); H. Biltz, M. Heyn, B. 52, 769 (1919).

Digitized by Google

0,0473 g Subst.: 12,9 ccm N bei 17° und 756 mm.
$C_7H_8O_2N_4$ Ber. N 31,1 Gef. N 31,5.

Aus allem folgt mit Sicherheit die Gleichheit beider Präparate.

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 2,4-Dioxy-5,6-diamino-pyrimidin.

Dioxy-diamino-pyrimidin wurde nach W. Traube[1]) hergestellt. Dazu seien einige Bemerkungen gemacht, zumal sich für unsere Versuche nur sehr reine Präparate als brauchbar erwiesen.

Cyanacetylharnstoff wurde zuerst nach der Traubeschen Vorschrift[2]) hergestellt.

Viel bequemer erfolgte die Kondensation mit Essigsäureanhydrid.[3]) So wurden z. B. 15 g Cyanessigsäure und 10 g Harnstoff in einem Erlenmeyerkolben mit 15 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid im Wasserbade bis auf 75° erhitzt. Nun wurde aus dem Wasserbade genommen. Bei öfterem Umschwenken kamen aus der Lösung Krystalle; die Temperatur stieg bis zum Aufkochen, ging dann wieder herab; und nun schied sich der gebildete Cyanacetyl-harnstoff unter Zusammenbacken der ganzen Masse zu einem dicken Brei ab. Ausgewaschen wurde mit etwas Alkohol und Äther. Ausbeute 18 g. In gleicher Weise konnten auch größere Mengen, z. B. 50 g Harnstoff in einer Portion bei entsprechender Ausbeute, verarbeitet werden.

Der rohe Cyanacetyl-harnstoff muß auf jeden Fall für die weitere Verarbeitung umkrystallisiert werden. Dazu wird die 30fache Menge siedenden Wassers genommen. Tafelförmige Prismen mit domatischem Ende. Zersetzungsp. 209° (k. Th.) entsprechend Traubes Angabe.

Die *Umlagerung in 2,4-Dioxy-6-amino-pyrimidin* wurde

[1]) W. Traube, B. 33, 1380 (1900).
[2]) W. Traube, B. 33, 3047 (1900).
[3]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R. P. 175415; C. 1906, II. 1590.

Digitized by Google

genau nach Traubes Vorschrift ausgeführt. Da der Stoff sich beim Ansäuern der Reaktionslösung mit Essigsäure als sehr feines Krystallpulver abscheidet, wird er zweckmäßig erst nach einigen Stunden in breiter Nutsche auf doppelter Schicht Filtrierpapier abgesogen. Ausbeute je 3 g aus 5 g Cyanacetyl-harnstoff. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen erfolgte Bräunung und langsame Verkohlung, ohne daß bis 360° ein Zersetzungspunkt zu erkennen war.

Zur *Nitrosierung* wurden je 10 g Dioxy-amino-pyrimidin in 300 ccm 1,5—2-prozentiger Natronlauge unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 8 g Natriumnitrit wurde abgekühlt, und unter Kühlung mit Eis langsam Schwefelsäure hinzugesetzt. Aus der roten Lösung kam bald ein violetter Niederschlag, der bei weiterer Zugabe von Schwefelsäure dunkelviolett wurde. Sobald Gasentwicklung eintrat, wurde die nunmehr sauer gewordene Lösung mit Ammoniak übersättigt. Der jetzt rosenrote Niederschlag vom neutralen Natriumsalze $C_4H_3O_3N_4Na$ wurde nach $^1/_2$ stündigem Kühlen mit Eiswasser abgesogen und mit Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol gewaschen. Ausbeute 10,5 g.

Für die *Reduktion* wurden je 10 g mit 350 ccm siedendem Wasser und 250—300 ccm starker Ammoniumsulfidlösung $[(NH_4)_2S]$, die aus konzentrierter Ammoniaklösung bereitet war, gemischt, und die Masse unter Zugabe einiger Siedesteinchen lebhaft gekocht. Bald löste sich alles; die zunächst rote Farbe wurde braun und später gelb. Gekocht wurde unter Ersatz des verdampften Wassers, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Dann wurde abkühlen gelassen; abgeschiedener Schwefel wurde abfiltriert, und das *2,4-Dioxy-5,6-diamino-pyrimidin* (Formel VIII) mit verdünnter Schwefelsäure als Sulfat gefällt. Das noch etwas Schwefel enthaltende Rohprodukt wurde zur Reinigung bei Zimmertemperatur in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, und durch Ansäuern des Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure wieder

Digitized by Google

gefällt. Schließlich wurde aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Schwach gelbliche, flach zugespitzte, tafelförmige Prismen, die bis 320° keinen Zersetzungspunkt aufwiesen. Ein bei 120° von Krystallwasser befreites Präparat wurde analysiert.

0,1331 g Subst.: 34,9 ccm N bei 18° und 744 mm.
$(C_4H_6O_2N_4)_2 \cdot H_2SO_4$ Ber. N 29,3 Gef. N 29,6.

Ein noch nicht beschriebenes *Natriumsalz des 2,4-Dioxy-5,6-diamino-pyrimidins* wurde durch Lösen von 2,5 g reinem, umkrystallisierten Sulfat in 15 ccm verdünnter, carbonatfreier Natronlauge von 30° zu einer annähernd gesättigten Lösung gelöst. Die braune Lösung wurde, wenn nötig, schnell filtriert, mit einigen Tropfen 33-prozentiger, ebenfalls carbonatfreier Natronlauge und 3 bis 4 ccm Alkohol versetzt und unter Anreiben der Gefäßwandung mit Eiswasser gekühlt. Dabei schied sich bald 1,5—2 g Natriumsalz ab: schwach hellgelb-bräunliche, einheitliche, kleine, an den Enden zugespitzte, grasähnliche Krystallblättchen, die oft zu Rosetten vereinigt waren. Sie wurden scharf abgesogen und mit Äther gespült. Aus dem Filtrate konnte der Rest Pyrimidinverbindung als Sulfat wieder gewonnen werden. Das Natriumsalz ließ sich aus wenig Wasser, in dem es leicht löslich ist, und Zugabe von Alkohol umkrystallisieren. Beim Erhitzen zeigte es langsam Verkohlung, ohne daß ein bestimmter Zersetzungspunkt zu erkennen war.

0,1575 g Subst.: 0,0685 g Na_2SO_4. — 0,2001 g Subst.: 0,0864 g Na_2SO_4.
$C_4H_5O_2N_4Na$ Ber. Na 14,0 Gef. Na 14,1, 14,0.

Ein *salzsaures Salz* konnte aus diesem Natriumsalze leicht erhalten werden. Beim Ansäuern seiner etwa 10-prozentigen Lösung mit verdünnter Salzsäure kamen sofort reichlich hellgelbe einheitliche Krystalle, und zwar spitzrhombische Täfelchen mit Verdickungen in der Mitte. Aus 0,5 g wurde 0,3 g erhalten. Zersetzungsp. 253—255° (k. Th.) unter starker Gasentwicklung; kurz vorher be-

Digitized by Google

gann Sintern. Eine bei 120° getrocknete Probe wurde analysiert.

0,1050 g Subst.: 0,0206 g Cl (nach Dennstedt).
$C_4H_6O_2N_4 \cdot HCl$ Ber. Cl 19,9 Gef. Cl 19,6.

Dieses Salz löste sich in Wasser zwar schwer, aber doch nicht unwesentlich.

Auch ein *salpetersaures Salz*, das ähnliche Eigenschaften besitzt, wurde hergestellt, aber nicht näher untersucht.

Zu den Acetylierungsversuchen benutzten wir zunächst die eben beschriebenen Salze des Dioxy-diamino-pyrimidins, da sie leichter zugänglich sind als die sehr leicht lösliche und auch zersetzliche freie Base. Versuche mit ihr selbst mußten aus äußeren Gründen leider unterlassen werden.

Weder das Sulfat noch das salzsaure Salz veränderten sich mit kochendem Acetylchlorid, selbst nicht bei 15-stündigem Kochen oder beim Erhitzen im Rohre. Ebensowenig als ihre alkalischen Lösungen mit Acetylchlorid geschüttelt wurden: beim Sauerwerden schied sich das Salz wieder ab. Entsprechend entstand aus dem Natriumsalze mit Acetylchlorid das salzsauere Salz. Mit kochendem Essigsäureanhydrid setzte sich das schwefelsaure oder salzsaure Salz in Gegenwart einiger Tropfen Pyridin bei kurzem Kochen nicht, bei längerem Kochen zu amorphen oder schmierigen Umsetzungsprodukten um.

Erfolg hatten wir erst bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Natriumsalz. Als wesentlich für eine glatte Umsetzung erwies sich, daß ein aus reinem Sulfat mit reiner Natronlauge hergestelltes Präparat vom Natriumsalze des Dioxy-diamino-pyrimidins verwandt wurde. 2 g davon wurden mit 50 ccm reinem Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Pyridin bei Zugabe einiger Siedesteinchen bis zur Lösung gekocht, was nach $1\,^1/_2$ Stunden der Fall war. Nun wurde filtriert, nochmals aufgekocht und erkalten gelassen. Bald setzte Krystall-

Digitized by Google

abscheidung ein. Am nächsten Tage wurden 2 g kleine, bräunliche Prismen mit schrägen Endflächen abgesogen und mit etwas Äther nachgewaschen. Das Rohprodukt wurde einmal aus entwässertem Alkohol und einmal aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Das Produkt zeigte keinen Schmelz- oder Zersetzungspunkt, sondern bräunte sich oberhalb 250° und war frei von Natrium.

0,0967 g Subst.: 17,2 ccm N bei 19° und 752 mm.
$C_{10}H_{12}O_5N_4$ Ber. N 20,9 Gef. N 20,2.

Der Stoff löste sich sehr leicht in heißem Wasser, in Laugen, auch in Ammoniaklösung; leicht auch in kaltem Wasser; ziemlich leicht in kochendem; wenig in kaltem Alkohol; kaum in Chloroform, Äther.

Aufklärung gab außer der Analyse die Verseifung, bei der zwei Acetyle abgespalten wurden, und *Trioxy-methyl-dihydropurin* erhalten wurde. Es liegt also eine *Diacetylverbindung* von ihm (z. B. Formel IX) vor. Höchstwahrscheinlich ist es der gleiche Stoff, den die Chemiker vom Boehringer Werke[1]) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäure erhalten und als Triacetyl-diamino-uracil aufgeführt haben.

Zur *Verseifung* wurde 0,5 g in 5 ccm 10-prozentiger Natronlauge von 80° gelöst. Nach 6 Tagen wurde die Lösung, die in einem verschlossenen Kölbchen bei Zimmertemperatur aufbewahrt war, angesäuert, worauf sich 0,3 g *Trioxy-methyl-dihydropurin* abschied. Beim Umkrystallisieren aus Wasser bildeten sich die uns gut bekannten tafelförmigen Prismen dieses Stoffes. Um jeden Zweifel zu beheben, wurde das Präparat analysiert.

0,1111 g Subst.: 29,9 ccm N bei 19° und 752 mm.
$C_6H_8O_3N_4$ Ber. N 30,4 Gef. N 30,6.

Unser Präparat war in jeder Beziehung mit dem im ersten Teile dieser Abhandlung beschriebenen gleich. Zur sicheren Identifizierung wurde das *überchlorsaure Salz* hergestellt: es zeigte von 80° ab Rötung und zersetzte

[1]) C. F. Boehringer und Söhne, D.R.P. 126797; C. 1902, I. 81.

Digitized by Google

sich bei 163—164° (k. Th.) unter Gasentwicklung und Gelbfärbung. Ebenso verhielt sich ein Gemisch beider. Schließlich wurde 0,1 g in das oben beschriebene *Kaliumsalz* übergeführt: haarfeine, biegsame Nädelchen; Schmelzerscheinungen wie angegeben.

Interessant ist, daß diese Diacetylverbindung, wie oben gezeigt wurde, nicht aus der Monoacetylverbindung durch kochendes Essigsäureanhydrid bereitet werden kann. Sie ist also das Produkt einer Nebenreaktion, wie in der Einleitung ausgeführt worden ist, und nicht das einer besonders energischen Acetylierung.

Als wir von einem minder reinen, natriumcarbonathaltigen Präparate vom Natriumsalze des Dioxy-diaminopyrimidins ausgingen, und es in der eben beschriebenen Weise mit Essigsäureanhydrid umsetzten, erhielten wir ein natriumhaltiges Produkt: feine Nädelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus 85prozentigem Alkohol bei etwa 135° sinterten und sich gegen 258—260° (k. Th.) zersetzten. Nach der Analyse lag das *Monohydrat eines Natriumsalzes vom Diacetyl-trioxy-methyl-dihydropurin* vor.

0,1739 g Subst. bei 145° 0,0110 g H_2O. — 0,2196 g Subst. bei 145° 0,0140 g H_2O.

$C_{10}H_{11}O_5N_4Na.H_2O$ Ber. H_2O 5,8 Gef. H_2O 6,3, 6,4.

Ein entwässertes Präparat lieferte folgende Werte.

0,1044 g Subst.: 0,0258 g $NaSO_4$. — 0,1296 g Subst: 0,0330 g Na_2SO_4. — 0,1065 g Subst.: 18,6 ccm N bei 15° 743 mm.

$C_{10}H_{11}O_5N_4Na$ Ber. Na 7,9 N 19,3
Gef. „ 8,0, 8,2 „ 20,0.

Zur Verseifung wurde 0,5 g dieses Präparates mit 5 ccm 10-prozentiger Natronlauge 1 Minute zum Kochen erhitzt. Die Lösung gab bei sofortigem Abkühlen und Ansäuern mit Essigsäure die asbestartig verfilzten Nädelchen des oben beschriebenen *Acetyl-trioxy-methyl-dihydropurins*; das Präparat verhielt sich in allen Eigenschaften wie diese Acetylverbindung. Durch achttägige Einwirkung von Natronlauge wurde es weiter in das

Digitized by Google

Trioxy-methyl-dihydropurin verwandelt, das durch einige Salze identifiziert wurde.

8-Methyl-xanthin.

Das bei der Darstellung von Acetyl-trioxy-methyl-dihydropurin abfallende 8-Methyl-xanthin wurde gesammelt und etwas näher, als bisher geschehen ist, charakterisiert. Bei seiner großen technischen Bedeutung lohnte das. Seine Ausbeute steigt, wie das nach den oben mitgeteilten Erfahrungen natürlich ist — bei sinkender Ausbeute an Acetyl-trioxy-methyl-dihydropurin —, wenn länger als oben angegeben ist, gekocht wird. Übersteigt die Kochdauer 30 Stunden, so wird fast nur 8-Methyl-xanthin erhalten.

Das braune Rohprodukt wurde nach Boehringer über das Kaliumsalz gereinigt. Da in den Patenten keine Zahlenangaben darüber gemacht sind, seien unsere Erfahrungen mitgeteilt. 10 g rohes 8-Methyl-xanthin wurde gepulvert, mit 100 ccm Wasser verrührt und durch Zugabe von 35 ccm 23-prozentiger Kalilauge unter Erwärmen gelöst. Nach kurzem Aufkochen mit etwas Tierkohle wurde schnell durch ein gehärtetes, mit etwas Filtrierpapierbrei bedecktes Filter gesogen. Aus dem mit 50 ccm Alkohol versetzten Filtrate schieden sich beim Stehen in verschlossenem Gefäße über Nacht ewa 6 g fast farbloses oder hell rosafarbenes Kaliumsalz ab. Das Filtrat gab nach dem Einengen auf dem Wasserbade auf erneuten Zusatz von Alkohol weiter 4,2—5 g. Natürlich kann die alkalische Lösung schon vor der ersten Krystallisation eingeengt werden, wodurch die erste Krystallfraktion von vornherein wesentlich vermehrt wird. Schmale, meist schlecht ausgebildete Blättchen von rhombischem Umrisse. Zur Überführung in das 8-Methyl-xanthin wurde eine siedende wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit heißer verdünnter Schwefelsäure angesäuert; die Masse wurde aufgekocht und zwecks Herstellung einer möglichst grobkörnigen und leichter

Digitized by Google

filtrierbaren Abscheidung in einen Topf heißen Wassers gestellt, mit dem sie langsam abkühlte.

Auch so schied sich 8-Methyl-xanthin immer als amorphes Pulver ab. Krystalle entstehen erst, wenn die Abscheidung durch sehr große Verdünnung wesentlich verlangsamt wird. Zu diesem Behufe wurde 0,1 g mit 500 ccm Wasser gekocht, bis sich fast alles gelöst hat; der Rest löste sich nach Zugabe eines Tropfens konz. Ammoniaklösung ebenfalls. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure blieb die Lösung zunächst klar, schied aber bei langsamem Erkalten kleine, aber deutliche, häufig schlecht ausgebildete Prismen ab. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen erfolgte von 300° ab leichte, bei weiterer Temperatursteigerung zunehmende Bräunung, schließlich Schwärzung und Verkohlung; ein Zersetzungspunkt war nicht zu erkennen.

0,1194 g Subst.: 0,1895 g CO_2, 0,0373 g H_2O. — 0,1218 g Subst.: 35,5 ccm N bei 16° und 760 mm.

$C_6H_6O_2N_4$	Ber. C 43,4	H 3,6	N 33,8
	Gef. „ 43,3	„ 3,5	„ 33,9.

8-Methyl-xanthin löst sich in kochendem Wasser kaum (Löslichkeit etwa 0,02), leichter in heißen verdünnten Säuren. Bei Zimmertemperatur lösen weder Wasser noch verdünnte Mineralsäuren merklich. Konz. Säuren und ebenso Laugen nahmen es unter Salzbildung auf, da es — wie auch sonst Xanthine — amphoter ist.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gab bei Wasserbadtemperatur oder bei 0° hauptsächlich *Oxalsäure*. In saurer Lösung wurde ebenfalls Oxalsäure, daneben etwas *Alloxan* und bei milderer Einwirkung unverändertes Ausgangsmaterial erhalten; ebenso als mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiert wurde.

Von *Salzen* sind im Boehringer-Patente ein salzsaures Salz, ferner das Kaliumsalz, ein amorphes Silbersalz und ein flockiges Silbernitratdoppelsalz erwähnt. Wir erweiterten diese Reihe durch einige Salze mit starken Mineralsäuren.

Digitized by Google

Überchlorsaueres Salz. 0,5 g gereinigtes, trocknes 8-Methyl-xanthin wurde in einem Gemische von 5 ccm 30-prozentiger und 1 ccm 70-prozentiger Überchlorsäure durch vorsichtiges Erwärmen gelöst. Die braune Lösung wurde schnell filtriert, mit Eis gekühlt und durch Anreiben der Gefäßwandung zur Krystallisation gebracht. Es kamen 0,3 g farblose Täfelchen mit rhombischem, dem Rechtecke nahe kommenden Umrisse, teilweise mit Ätzfiguren. Die Kryställchen wurden auf gehärtetem Filtrierpapier gut abgesogen und auf Ton im Vakuumexsiccator getrocknet. Bräunung von etwa 275° (k. Th.) ab; Zersetzung 292—294° (k. Th.) unter starkem Aufschäumen. Infolge dieses sehr charakteristischen Zersetzungspunktes kann das Perchlorat zur Identifizierung des 8-Methyl-xanthins bestens empfohlen werden. Wasser trübte die Krystalle sofort milchig und spaltete die Überchlorsäure ab. Deshalb konnte das Salz titrimetrisch analysiert werden.

0,1638 g Subst. verbrauchten 8,4 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (log Titer = 0,04376). — 0,2190 g Subst. verbrauchten 11,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$C_6H_6O_2N_4.2HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 54,8 Gef. $HClO_4$ 57,0, 56,8.

Jodwasserstoffsaueres Salz. 0,5 g fein gepulvertes, reines 8-Methyl-xanthin wurde mit 4 ccm rauchender, entfärbter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade erhitzt, bis eine mikroskopische Prüfung des Bodenkörpers nur Kryställchen erkennen ließ. Das war nach 2 Stunden der Fall, ohne daß währenddessen eine Lösung entstanden war. Reduktion erfolgte nicht. Sie trat auch nicht ein, als die Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure stark verlängert wurde. Nach kurzem Kühlen wurden 0,3 g Krystalle abgesogen und auf Ton im Exsiccator getrocknet. Große, manchmal etwas verwitterte Täfelchen mit rhombischem Umrisse und parallelen Ätzfiguren auf den Flächen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen wurde von etwa 200° ab Jod abgegeben; weiterhin war Bräunung und langsame Verkohlung zu beobachten. Mit Wasser trübten sich die Kryställchen milchig und gaben Jodwasserstoff ab.

0,4484 g Subst. verbrauchten 15,0 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (log Titer = 0,01240). — 0,3281 g Subst. verbrauchten 10,9 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$C_6H_6O_2N_4.HJ$ Ber. HJ 43,5 Gef. HJ 44,0, 43,7.

Eine größere Probe wurde mit Wasser gespalten, und die Abscheidung an den Eigenschaften ihres überchlorsaueren Salzes als unverändertes 8-Methyl-xanthin erkannt. Eine Reduktion war nicht erfolgt.

Schwefelsaures Salz. Wie schon vom Boehringer-Werke

Digitized by Google

festgestellt wurde, löst sich 8-Methyl-xanthin in konz. Schwefelsäure leicht auf. Im Gegensatze zu der Angabe, daß es aus dieser Lösung durch Wasser nicht als Salz oder im freien Zustande abzuscheiden ist, gelang es uns, ein Sulfat zu erhalten.

0,5 g fein zerriebenes, reines 8-Methyl-xanthin wurde in 5 ccm konz. Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen im Probierglase gelöst. In die noch warme, braune Lösung wurden unter Umschwenken vorsichtig 1,5—2 ccm Wasser getropft. Dann wurde gekühlt, die Wandung angerieben, und die Lösung einen Tag im Eisschranke aufbewahrt. Dabei kamen 0,4 g Kryställchen: gut ausgebildete, dünne, lange, vierseitige Prismen mit domatischer Endigung; nicht selten Zwillinge. Das Salz wurde auf gehärtetem Filtrierpapier scharf abgesogen und durch Pressen auf Ton nach Möglichkeit getrocknet. Bei nicht zu langsamem Erhitzen zeigte es von 200° ab leichtes Sintern, weiterhin Bräunung und Verkohlung. Wasser spaltete sehr leicht; deshalb sind die angeführten Mengenverhältnisse bei der Darstellung einzuhalten.

0,2767 g Subst. verbrauchten 21,8 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (log Titer = 0,01424). — 0,2334 g Subst. verbrauchten 18,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$C_6H_6O_2N_4.H_2SO_4$ Ber. H_2SO_4 37,1 Gef. H_2SO_4 39,9, 39,7.

Salpetersäure Salze. 8-Methyl-xanthin nahm je nach der Konzentration 1 oder 2 Mol Salpetersäure auf.

Das *Dinitrat* entstand, als 0,5 g mit 3 ccm reiner konz. Salpetersäure im Probierglase unter Umschwenken vorsichtig bis zur Lösung erwärmt wurde. Dabei erfolgte keine Oxydation. Die noch warme Lösung wurde in einer Abdampfschale in den Vakuumexsiccator gestellt. Dabei schieden sich in 8—12 Stunden 0,5 g feine, oft zu Drusen verwachsene Nädelchen aus. Das Präparat wurde auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator kurze Zeit getrocknet. Es bräunte sich oberhalb 200° langsam und verkohlte weiterhin. Mit Wasser wurde es leicht gespalten, wobei 8-Methyl-xanthin unverändert zurückerhalten wurde; es wurde als Perchlorat erkannt.

0,1466 g Subst. verbrauchten 9,65 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (log Titer = 0,04376). — 0,1575 g Subst. verbrauchten 10,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$C_6H_6O_2N_4.2HNO_3$ Ber. HNO_3 43,5 Gef. HNO_3 45,9, 45,6.

Ein *Mononitrat* entstand, als ein Gemisch von 1 g 8-Methyl-xanthin und 6 ccm warmem Wasser mit 3 ccm konz. Salpetersäure versetzt und 2 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt wurde. Ohne daß dabei alles in Lösung ging, erfolgte Umsetzung. Eine Oxydation war nicht zu erkennen. Nach 1stündigem Kühlen mit Eis wurde abgesogen und auf Ton abgepreßt. Ausbeute 0,8 g.

Digitized by Google

Kleine, flächenreiche Krystalle teilweise von prismatischem Habitus und rhombischem Querschnitte; vielfach Verwachsungserscheinungen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verhielt sich das Salz ebenso wie das Dinitrat. Mit Wasser wurde es leicht gespalten.

0,1082 g Subst. verbrauchten 4,9 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (log Titer = 0,01424). — 0,2198 g Subst. verbrauchten 10,0 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$C_5H_6O_2N_4.HNO_3$ Ber. HNO_3 27,6 Gef. HNO_3 29,5, 29,6.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß das 8-Methyl-xanthin sich beim Erwärmen mit Salpetersäure nicht verändert hatte. Eine Probe Bodenkörper wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, und die Lösung durch Ansäuern ausgefällt. Die Abscheidung wurde durch die Eigenschaften ihres Perchlorats als 8-Methyl-xanthin erkannt.

Über die Löslichkeit von Harnsäure in Wasser;

von *Heinrich Biltz* und *Lisbet Herrmann.*

Es hat recht große Mühe gemacht, die Löslichkeit von Harnsäure in zimmerwarmem Wasser zu messen. Zwar ist die Löslichkeit sehr klein, so daß mit Meßfehlern zu rechnen ist; aber die Abweichungen, die verschiedene Forscher fanden, sind doch wesentlich größer, als daß diese Erklärung genügte.

Eine Durchsicht der Zusammenstellung, die His und Paul[1]) gegeben haben, zeigt, daß mehrfach unzweckmäßige Methoden zur Bestimmung der gelösten Harnsäuremenge benutzt worden sind. Vielleicht waren die Präparate nicht immer genügend rein. Besonders wichtig erscheint uns der Einfluß des Gefäßmaterials, der von Behrend und Roosen[2]) durch Versuche belegt ist: als sie Harnsäurelösung in Gefäßen aus Laboratoriumsglas bereiteten,

[1]) W. His jun. u. Th. Paul, H. 31, 1 (1900/1).

[2]) R. Behrend u. O. Roosen, A. 251, 250 (1889).

Digitized by Google

erhielten sie infolge der Löslichkeit des Glases fast die doppelten Werte, als wenn sie Gefäße aus böhmischem Kaliglas benutzten. Um dieser Schwierigkeit Herr zu werden, hat E. Fischer, wie er uns vor einigen Jahren mitteilte, einmal geplant, die Löslichkeit der Harnsäuren ausschließlich in Gefäßen aus Platin zu messen. Als Erklärung für die Abweichungen ist schließlich mehrfach auf chemische Umsetzungen der Harnsäure durch das Lösungswasser hingewiesen worden, die zwar denkbar sind, die aber niemals unter den Bedingungen der Löslichkeitsmessungen sicher nachgewiesen sind; als Begründung wurde auf die Erfahrung hingewiesen, daß die Zeitdauer der Versuche auf die Löslichkeitswerte von Einfluß ist. Diese Tatsache war auch E. Fischer[1]) bekannt; es scheint aber nicht, daß er sich dieser Erklärung angeschlossen hat.

In glücklicher Weise sind die genannten Schwierigkeiten in einer größeren Untersuchung von His und Paul überwunden worden. Sie reinigten Harnsäure und namentlich das Lösungswasser sorgfältig. Sie vermieden es, eine höhere Temperatur bei der Herstellung der Harnsäurelösung anzuwenden, sondern stellten die Lösung durch längeres Bewegen bei der Meßtemperatur von 18° her, und schalteten den aus der Löslichkeit des Gefäßmaterials stammenden Fehler dadurch aus, daß sie die in Lösung gegangene Harnsäuremenge nicht durch unmittelbare Wägung des Abdampfrückstandes ermittelten, wobei das gelöste Glas einen Plusfehler veranlaßt hätte; sondern sie bestimmten die gelöste Harnsäure durch Zurückwägen der nicht in Lösung gegangenen Menge Harnsäure, wie es vor ihnen schon Nicolaier[2]) getan hatte. Sie fanden, daß sich **0,0253** g Harnsäure mit Wasser von 18° zu 1 Liter einer gesättigten Lösung löst. Dieser Löslichkeitswert ist erheblich niedriger als alle vorher gefundenen.

---

[1]) E. Fischer, B. 32, 498, Anm. 4 (1894).

[2]) A. Nicolaier, Zeitschrift für klinische Medizin 38, 366 (1899).

Digitized by Google

Er wurde später durch drei Bestimmungen Kohlers[1]) bestätigt.

Wenn wir die Löslichkeitsbestimmung der Harnsäure wieder aufnahmen, so war es nicht ein Zweifel an dem eben genannten Werte, der uns leitete, sondern der Wunsch, die obwaltenden Schwierigkeiten weiter aufzuklären. Nach unseren ausgedehnten Erfahrungen sind die Harnsäuren sehr beständige Stoffe. Es schien uns nicht wahrscheinlich, daß sie sich bei kürzerer Einwirkung von kochendem Wasser oder längerer Einwirkung von zimmerwarmem Wasser schon in so merklichem Maße zersetzen, daß wesentlich falsche Löslichkeitswerte entstehen. Dagegen hatten neuere Erfahrungen im hiesigen Institute[2]) gezeigt, daß Lösungen von Harnsäuren in außerordentlichem Maße Übersättigungserscheinungen zeigen. Diese Übersättigung bleibt auffallend lange, z. B. bei der 7-Methyl-harnsäure auch während 2stündigen Kochens, bestehen, wenn nur wenig feste 7-Methyl-harnsäure als Bodenkörper vorhanden ist; erst ein Überschuß von über 5 g Bodenkörper auf 400 ccm Lösung ermöglichte die Einstellung des dem Sättigungszustande entsprechenden Gleichgewichts. Diese Erfahrungen veranlaßten uns zu Versuchen über die Löslichkeitsbestimmung der Harnsäure selbst.

Auf die Übersättigungserscheinungen, die Harnsäure veranlaßt und auf ihre damit im Zusammenhange stehende Neigung zur Sol- und Gelbildung weisen Schade und Boden[3]) in einer ausgedehnten Untersuchung hin.

Dagegen schloß Gudzent[4]) aus seinen Versuchen auf eine Zersetzlichkeit der Harnsäure bei langdauernder Einwirkung von Wasser. Wir glauben, daß hiergegen Zweifel berechtigt sind; denn die Beobachtungen können im allgemeinen auch durch Löslichkeit von Glas in Wasser

[1]) R. Kohler, H. 72, 172, 176 (1911).
[2]) H. Biltz, K. Marwitzkyu. M. Heyn, A. 423, 130, 166 (1921).
[3]) H. Schade u. E. Boden, H. 83. 347, 367 (1913).
[4]) F. Gudzent, H. 60, 33 (1909).

Digitized by Google

verursacht sein, die — wie im folgenden gezeigt ist — recht beträchtlich ist. Die Ergebnisse der anschließenden Untersuchung von Gudzent (S. 38) über die Löslichkeit des Ammonium-, Kalium- und Natrium-urats in Wasser zeigen ein Herabgehen der jeweils zuerst beobachteten Löslichkeitswerte mit der Zeit, das mit unseren bei der 7-Methyl-harnsäure gemachten Erfahrungen übereinstimmt und nach unserer Auffassung wohl besser durch Übersättigungserscheinungen als durch die Gudzentsche Annahme isomerer Formen der Salze zu erklären ist.

Vorversuche.

In einem sorgfältig gereinigten und ausgedämpften 2 Liter-Rundkolben aus Jenaer Glas wurde etwa $1^1/_4$ g reine Harnsäure[1]) mit reinem Wasser 10 Minuten gekocht. Nach völligem Erkalten blieb das Gemisch 3—4 Stunden bei 14° stehen. Dann wurde filtriert, und 1 Liter Filtrat in einer gewogenen Platinschale ohne Kochen zunächst auf freier Flamme, dann auf dem Wasserbade eingedampft. Zur Beschleunigung wurde ein Teil der Lösung in einer zweiten, größeren Platinschale gleichzeitig eingeengt und dann in die erste Platinschale überführt. Schließlich wurde bei 140° getrocknet. Die Rückstände von vier Versuchen betrugen 0,0700, 0,0704, 0,0776, 0,0777 g. Diese Werte entsprechen in der Größenordnung dem, was früher bei ähnlichen Versuchen gefunden wurde; nämlich 0,0660 (Bensch[2]), 0,0992 (Behrend und Roosen[3]). Trotzdem geben sie nicht den Gehalt der gesättigten Lösung. Daß unsere Lösungen übersättigt waren, folgte daraus, daß sie bei längerem Stehen, namentlich bei öfterem Umschütteln einen feinen Bodensatz von Harnsäure absetzten. Bei den früheren Versuchen, die eben

[1]) Reine käufliche Harnsäure wurde mit Ammoniakwasser gelöst, aus dem Filtrate mit Salzsäure gefällt, 3—4mal aus Wasser umkrystallisiert und bei 140° getrocknet.

[2]) A. Bensch, A. 54, 190 (1845).

[3]) R. Behrend u. O, Roosen, A. 251, 250 (1889).

Digitized by Google

genannt wurden, war die Harnsäurelösung mit dem Bodenkörper 8 Tage stehen geblieben, ehe filtriert und die Löslichkeit bestimmt worden war; trotzdem hatte sich das Gleichgewicht auch nicht annähernd eingestellt. Die Lösungen von Harnsäure besitzen also ebenso wie die der 7-Methyl-harnsäure eine sehr beträchtliche Neigung zur Übersättigung. Diese Beobachtungen weisen den Weg, wie ihr — übrigens in üblicher Weise — zu begegnen ist: nämlich durch andauerndes Umschütteln mit dem Bodenkörper bei der Meßtemperatur.

Einstellung des Gleichgewichts bei der Meßtemperatur.

In einer ersten Reihe von Versuchen stellten wir gesättigte Harnsäurelösungen durch Schütteln von Harnsäure mit Wasser bei der Temperatur her, bei der die Löslichkeit bestimmt werden sollte. Unsere Meßtemperatur betrug $14 \pm 0{,}5^0$. Auf größere Genauigkeit der Temperaturmessung verzichteten wir, da die aus einem Temperaturwechsel von 1^0 entspringenden Fehler klein gegen die sonstigen erschienen.

In durch Ausdämpfen gereinigten $1\,^1/_2$ Liter-Flaschen wurde je 1,25 g Harnsäure mit $1\,^1/_4$ Liter Wasser 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde filtriert, und 1 Liter Filtrat eingedampft. Die Rückstände zweier Versuche betrugen 0,0246 und 0,0230 g, waren also viel geringer als bei den Vorversuchen und lagen im Größenbereiche der Werte von His und Paul.

Natürlich waren diese Werte durch das in Lösung gegangene Glas mit einem Plusfehler behaftet. Auch war — trotz der Erfahrungen von His und Paul — zu prüfen, ob die Dauer des Schüttelns zweckmäßig gewählt war. Die in Lösung gegangenen Glasbestandteile ermittelten wir einfach durch Verglühen des Abdampfungsrückstandes, wobei sich herausstellte, daß sie im Mittel von 7 Versuchen von verschieden langer Schütteldauer 0,0024 g betrugen. Wie durch Abrauchen mit Flußsäure festgestellt wurde, bestanden sie zu rund $^2/_3$ aus Kiesel-

Digitized by Google

säure. Den Einfluß der Zeit stellten wir durch eine Reihe von Versuchen fest, bei denen verschieden lange geschüttelt wurde. Die Temperatur betrug $14 \pm 0{,}5^0$.

	Zeit	Trocken-rückstand	Glas-bestandteile	Gelöste Harnsäure
1	$1^1/_2$ Stunde	0,0252	0,0022	0,0230
2	$1^1/_2$ „	0,0248	0,0019	0,0229
3	16 „	0,0254	0,0032	0,0222
4	16 „	0,0230	0,0004	0,0226
5	24 „	0,0254	0,0030	0,0224
6	24 „	0,0252	0,0030	0,0222
7	24 „	0,0254	0,0034	0,0220
			Mittel der letzten 5 Versuche	0,0223

Die Versuche zeigen, daß die Korrektur zu einer vortrefflichen Übereinstimmung der Löslichkeiten führt. Nur die beiden ersten Werte sind ein wenig hoch. Wir glauben, das auf eine noch nicht ganz ausreichende Lösungsdauer schieben zu dürfen, und meinen, daß diese Lösungen noch ein wenig übersättigt waren, was sich durch Vorhandensein feineren Harnsäurepulvers bei Beginn des Lösens erklärt. Bei Errechnung des Mittelwertes haben wir sie ausgelassen. Unsere Erfahrungen bestätigen den einen Befund von His und Paul, nämlich, daß sich die Harnsäure bis zur Sättigung in verhältnismäßig kurzer Zeit löst; dagegen ergeben sie keinen Anhalt für ihren zweiten Befund, nach dem längeres Schütteln zu einer sehr beträchtlichen Steigerung der gelösten Harnsäuremengen führen soll. Unser Mittelwert, 0,0223 g Harnsäure in 1 Liter Lösung von 14^0, reiht sich dem von His und Paul bei 18^0 ermittelten vortrefflich an.

Einstellung des Gleichgewichts durch Abkühlen heißer Lösungen.

Es interessierte, festzustellen, ob es möglich ist, gesättigte zimmerwarme Lösungen von Harnsäure aus heiß bereiteten und beim Abkühlen übersättigt gewordenen zu erhalten. Unsere Vorversuche hatten im Einklange

Digitized by Google

mit Feststellungen früherer Forscher ergeben, daß ein einfaches Abkühlen dazu nicht genügt. Wir schüttelten deshalb Lösungen, die wie bei den Vorversuchen bereitet waren, nach dem Abkühlen mit dem Bodenkörper längere Zeit auf der Schüttelmaschine und maßen die erreichte Löslichkeit. Auch hier betrug die Temperatur $14 \pm 0{,}5^0$. Bei diesen Versuchen war die Berücksichtigung der gelösten Glasbestandteile besonders wichtig, weil die kochende Harnsäurelösung wesentliche Mengen davon lösen mußte.

	Zeit des Schüttelns	Trocken-rückstand	Glas-bestandteile	Gelöste Harnsäure
1	6 Stunden	0,0360		
2	12 „	0,0308		
3	18 „	0,0404	0,0096	0,0308
4	28 „	0,0334	0,0044	0,0290
5	28 „	0,0400	0,0102	0,0298
6	36 „	0,0352	0,0069	0,0283
				Mittel 0,0295

Die Versuche lehren, daß der Übersättigungszustand nur sehr schwer zu überwinden ist. Eine Verlängerung der Schütteldauer verringert deutlich den Endwert. Wahrscheinlich wären wir bei einer weiteren Verlängerung zu Werten gelangt, die dem ohne Temperaturerhöhung erhaltenen Werte 0,0223 noch näher kommen. Wir haben aber davon Abstand genommen, weil die erreichte Annäherung als Beleg für die Möglichkeit, gesättigte Harnsäurelösungen aus übersättigten zu bekommen, ausreichend erschien; und weil es uns darauf ankam, festzustellen, daß die wesentliche Schwierigkeit bei den Löslichkeitsbestimmungen in der Harnsäurereihe in der Übersättigung der Lösungen besteht.

Auch diese Versuchsreihe ergab keinen Anhalt dafür, daß eine Verlängerung der Schütteldauer zu höheren Löslichkeiten führt. His und Paul hatten bei 24 bis 48stündigem Schütteln Werte erhalten, die über das 6fache der wahren Harnsäurelöslichkeit, die sie bei 1

Digitized by Google

bis 4stündigem Schütteln fanden, hinausgingen. Wir glauben bestimmt, daß ihre diesbezüglichen Versuche durch einen äußeren Einfluß entstellt sind, vermögen aber nicht anzugeben, durch welchen.

Schließlich sei noch ein Versuch angeführt, der zeigt, daß Harnsäure beständiger ist, als man mehrfach geglaubt hat; und daß sie sich beim vorsichtigen Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung chemisch nicht wesentlich ändert.

Wir wählten eine wäßrige Harnsäurelösung der Molarität 0,0004 und maßen colorimetrisch durch Vergleich mit den Phosphatgemischen[1]) ihren Wasserstoffionen-Exponenten $p_H = 4{,}64$. Diese Lösung wurde in einer Platinschale zur Trockne gedampft, der Rückstand zum ursprünglichen Raume wieder gelöst und erneut gemessen. Dabei wurde $p_H = 4{,}70$ gefunden. Die Änderung übersteigt die normalen Meßfehler nur wenig. Von einer wesentlichen Zersetzung der Harnsäure kann keine Rede sein.

Die Beständigkeit einer wäßrigen Lösung von *3,9-Dimethyl-harnsäure* zeigte sich darin, daß ihr Wasserstoffionen-Exponent 5,52 bei 2monatlichem Aufbewahren der Lösung in einer gegen Kohlendioxydzutritt geschützten Flasche nur auf 5,58 stieg. Diese geringe Zunahme erklärt sich ausreichend durch Aufnahme von etwas Alkali aus dem Glase. Saure Zersetzungsprodukte können sich nicht gebildet haben; denn sie würden den Wert des Wasserstoffionen-Exponenten herabsetzen.

Es ist geplant, diese Erfahrungen bei Löslichkeitsbestimmungen der alkylierten Harnsäuren zu verwenden.

---

[1]) S. P. L. Soerensen, Bio. Z. 21, 131 (1909).

(Geschlossen am 5. März 1923.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Über die Einwirkung des Broms auf Kohlenwasserstoffe;

von *B. K. Mereshkowsky.*

[Aus dem Privatlaboratorium des Verfassers in Berlin-Steglitz.]

(Eingelaufen am 20. Januar 1923.)

Mit dem Studium der Einwirkung von Brom auf die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate befaßten sich eine ganze Reihe von Forschern. Markownikoff[1]) war einer der ersten, welcher die Substitutionsregel studierte. Er stellte die Gesetzmäßigkeit fest, daß ein neues Halogenatom zu dem Kohlenstoff tritt, an welches schon ein Halogen gebunden ist. Von ihm und seinen Schülern wurde die Substitution von Wasserstoff durch Brom in organischen Verbindungen bei einer Temperatur von 170—180° studiert.

Städel und Denzel[2]), denen augenscheinlich die Arbeit von Markownikoff unbekannt war, prüften die Frage von neuem. Von ihnen wurden die Chlorierungs- und Bromierungsprodukte des Äthylchlorids untersucht, eine analoge Regel für die Substitution gefunden und die Gesetzmäßigkeit weiter durchgeführt und bewiesen, daß tatsächlich die Substitution stufenweise stattfindet.

Nach ihnen befaßte sich mit dieser Frage V. Meyer und eine ganze Reihe seiner Schüler.[3]) Auf Grund dieser Untersuchungen, bei denen Eisendraht für Brom und Antimonpentachlorid für Chlor als Katalysatoren angewandt wurden, stellte V. Meyer im Gegensatz zu Markownikoff-Städel fest, daß ein neues Halogen

[1]) Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen. Kasan 1869. Tawildarow, A. 176, 12 (1876).

[2]) A. 195, 180ff. (1879).

[3]) V. Meyer u. Fr. Müller, B. 24, 4247 (1891); J. pr. [2] 46, 161 (1892); V. Meyer u. Petrenko-Kritschenko, B. 25, 3304 (1892).

Digitized by Google

an das Kohlenstoffatom tritt, an welchem eine Substitution noch nicht stattgefunden hat. Diese Regel wurde durch Halogenierung von mehreren Monohalogeniden und nur in zwei Fällen für Dihalogenide (Äthylenbromid und Äthylidenbromid) bestätigt. Außerdem bromierte Kronstein[1]) das Propylenbromid und erhielt reines Tribromhydrin (1,2,3-Tribrompropan). Die einzige Ausnahme dieser Regel war die Arbeit von Herzfelder.[2]) Er erhielt nicht, wie zu erwarten war, bei der Chlorierung des Propylenchlorids 1,2,3-, sondern 1,2,2-Trichlorpropan.

Markownikoff[3]) wies darauf hin, daß die Durchführung der Untersuchung von V. Meyer bei „anormalen" Bedingungen, nämlich unter Anwendung von Katalysatoren erfolgt sei. Als normale Bedingungen betrachtete Markownikoff die Einwirkung von reinem Halogen in der Wärme. Mit Brom allein liefert in der Tat Äthylbromid bei 170—200° Äthylidenbromid.[4])

Einige Jahre darauf erschien eine ganze Reihe von Arbeiten auf diesem Gebiet von Mouneyrat[5]), der aufs neue die Substitution von Halogenderivaten des Äthan, Propan, n-Butan und iso-Butan und zwar in Gegenwart von Aluminiumchlorid und -bromid nachprüfte. Im Sinne der Theorie von Friedel-Crafts-Gustavson nimmt er als intermediäre Produkte organische Aluminiumverbindungen gemäß nachstehendem Schema an:

$$CH_3.CH_2.CH_2Br + AlBr_3 \longrightarrow CH_3.CH(AlBr_2)CH_2Br$$
$$\longrightarrow CH_3.CH{:}CH_2 + AlBr_3 \xrightarrow{Br_2} CH_3.CHBr.CH_2Br.$$

Die Ergebnisse, die z. T. auf mangelhafter experimenteller Grundlage stehen, befinden sich im Einklang

[1]) B. **24**, 4245 (1891).
[2]) B. **25**, 1257 (1893).
[3]) Ж **25**, [2] 35 (1893).
[4]) Vgl. dazu: Tawildarow, A. **176**, 12 (1876); Hofmann, J. B. **1860**, 346 (Anm.); Caventou, A. **120**, 322 (1861).
[5]) Bul. [3] **19**, 497 (1898); **21**, 618, 812 (1899); C. r. **127**, 274 (1898); **129**, 226 (1899); A. ch. [7] **20**, 561 (1900).

Digitized by Google

mit denen von V. Meyer, soweit es die Bildung von Dihalogenderivaten anbelangt, sind ihnen aber direkt entgegengesetzt bei den Tri- und Tetrabromiden.

So entsteht bei der Einwirkung des Broms auf Dibrompropan nicht Tribromhydrin, wie bei Kronstein, sondern das 1,2,2-Isomere. Aus dem Isobutylenbromid wurden ein Tribromid $CH_3.CBr(CH_3).CHBr_2$ und Tetrabromid $CH_2Br.CBr(CH_3).CHBr_2$ erhalten.

Weiter wurde diese Frage am Isobutylen von Pogorshelsky[1]) untersucht. Er erhielt Resultate, die im Widerspruch mit Mouneyrat standen, nämlich ausschließlich Tribromisobutan von der Struktur $CH_2Br.CBr(CH_3).CH_2Br$, d. h. im Einklange mit V. Meyer. Die Untersuchung wurde ohne jeden Katalysator mit Brom allein durchgeführt.

Der erste Eindruck, den die verschiedenen Resultate in all diesen Arbeiten erwecken, ist der, daß durch die einzelnen Katalysatoren eine Verschiebung der Reaktionsrichtung hervorgerufen wird gegenüber dem reinen Ansatz, den Markownikoff gewählt hatte.

Diese Fälle sind besonders zahlreich und z. T. in den Abhandlungen von E. Abel und G. Baum[2]) angeführt. Aber im Halogenierungsprozeß kann anscheinend noch eine neue Seite einer katalytischen Erscheinung beobachtet werden. Wie wir weiter sehen werden, beeinflußt im gegebenen homogenen System der Katalysator nicht nur die Reaktionsrichtung, wie beobachtet wurde bei spezifischen Katalysatoren, nicht nur die Schnelligkeit der Reaktion, sondern auch *die gegenseitige Menge der Endprodukte bei der Beibehaltung der Reaktionsrichtung, d. h. es liegt auswählende Katalyse im homogenen System vor.*

Leider sind die Eigenschaften der entstehenden Produkte derartige, daß eine genaue quantitative Unter-

---

[1]) Ж 36, 1486 (1904); C. 1905, I, 797.

[2]) M. 34, 425 (1913).

Digitized by Google

suchung dieser Erscheinung nicht durchgeführt werden konnte, aber auch die groben Daten, welche von mir gefunden wurden, beweisen die Richtigkeit dieser Folgerung. Nur durch vorsichtige Fraktionierung unter sorgfältiger Regulierung der Heizbadtemperatur ließ sich eine Trennung der Bromide bewerkstelligen. Die weitere Schwierigkeit der Untersuchung bestand darin, daß es keine Methode für die Bestimmung der Stellung des Halogens gab.

Bei der Durchsicht aller Arbeiten fällt ins Auge, daß die Forscher, außer Pogorshelsky, die Konstitution ihrer Produkte nur auf Grund des Vergleiches der physikalischen Eigenschaften, hauptsächlich der Siedetemperatur, bestimmten. Besonders trifft es bei Mouneyrat zu, welcher gar keine Daten gab, die seine angeführten Formeln bestätigten; seine Konstanten für das Tri- und Tetrabromid sind alle nicht richtig (siehe Experim. Teil).

Wenn wir die Ergebnisse der verschiedenen Forscher vergleichen, so beobachten wir folgendes: bei der Darstellung der Äthanderivate wurden von den meisten Forschern, außer dem Falle bei der Halogenierung vermittelst Eisendrahts nach V. Meyer, Derivate des Äthylidens und nur als Nebenprodukte Derivate des Äthylens erhalten.

Die Dibromide des Propans und Butans sind immer nach dem Schema von V. Meyer gebaut.

Für die Tribromide und Trichloride des Propans führt jeder Autor seine entgegengesetzten Resultate an. Für die Tribromisobutane haben wir drei Arbeiten von Norton-Williams[1]), Mouneyrat[2]) u. Pogorshelsky[3]), von denen die ersteren im Widerspruch mit der letzten stehen.

Die Arbeiten von A. Faworsky[4]) über die Iso-

[1]) Am. 9, 88 (1887).
[2]) a. a. O.
[3]) a. a. O.
[4]) A. 354, 325 (1907).

Digitized by Google

merisationserscheinung bei hoher Temperatur zeigten, daß die so entstehenden Halogensubstitutionsprodukte das Resultat sekundärer Isomerisationsprozesse sind. Daher sind die meisten Arbeiten dieses Autors von mir nicht angeführt worden.

Die Resultate meiner Versuche sind in folgender Tabelle angeführt. In ihr ist das prozentuale Verhältnis der entstandenen Bromide bei Verwendung verschiedener Katalysatoren angegeben.

Katalysatoren → / Endprodukte	Reines Brom	Fe Draht	$FeBr_3$	Al	$AlBr_3$
$CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ . . .	100	70	20	50	50
$CH_3CHBr.CHBr_2$	—	30	80	50	50
$CH_2Br.CBr(CH_3).CH_2Br$ . .	100	100	30	70	70
$CH_3.CBr(CH_3).CH.Br_2$ . .	—	—	70	30	30
$CH_2Br.CBr.(CH_2Br).CH_2Br$	50	30	10	15	15
$CH_2Br.CBr(CH_3)CHBr_2$ . .	50	70	90	85	85

Besonders scharf tritt der spezifische Einfluß auf die Reaktionsrichtung bei der Anwendung von Eisenmetall oder fertigem Eisenbromid (Kahlbaum) hervor. Das Präparat war auf Grund der Analyse rein.

Die angewandten Katalysatoren wirken also derart, daß die Bildung des symmetrischen Produktes im Sinne der nachstehenden Reihenfolge abnimmt: 1. reines Brom; 2. metallisches Eisen; 3. Aluminium und Aluminiumbromid; 4. Eisenbromid.

Wenn man daher möglichst viel symmetrisches Produkt erhalten will, so wendet man Eisendraht an, im anderen Falle Aluminiumbromid oder Eisenbromid.

Die Gesamtheit aller Tatsachen, sowohl der vorher beobachteten als der von mir erhaltenen, erlaubt die widersprechenden Regeln von Markownikoff, Städel und V. Meyer zu vereinigen, zu verändern und zu erweitern:

1. *Wenn im Molekül die Anzahl der Kohlenstoffe gleich*

Digitized by Google

n ist, so treten n — 1 Atome des Halogens, unter Anwendung des Katalysators oder ohne ihn, bei Temperaturen $< 100^0$ an den Kohlenstoff, an dem Substitution noch nicht stattgefunden hat.

2. *Wenn n — 1 Atome des Kohlenstoffs schon ein Halogen enthalten, so tritt ein weiteres Atom Halogen teilweise an das halogenfreie Kohlenstoffatom, teilweise auch an das wasserstoffreichste von den schon substituierten.*

3. *Die weitere Substitution findet allgemein an dem Kohlenstoff statt, der die größte Zahl von Wasserstoffatomen besitzt.*

4. *In allen Fällen geht der Substitutionsprozeß nach mehreren Richtungen, die jeweils von dem chemischen Charakter des Katalysators bedingt werden.*

Es ist noch zu bemerken, daß bei der Bromierung von Kohlenwasserstoffen mit geraden Ketten mit Brom allein, ungeachtet der Reaktionswärme, sich sehr wenig Tribromid und gar kein Tetrabromid bildet. Beim Bromieren von Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette bilden sich unter denselben Bedingungen an 40 Proz Tribromid und etwa 10 Proz. Tetrabromid.

Die Bromide der normalen Kohlenwasserstoffe üben, im Gegensatz zu den Isomeren mit verzweigter Kette, keine Reizwirkung auf die Schleimhäute.

Experimenteller Teil.

I. *Derivate des Propylens.*

a) Reines Brom (ohne Katalysator). Das Propylen wurde nach Ipatiew erhalten durch Hinüberleiten von Propylalkoholdämpfen über Al_2O_3 in einer Röhre bei 550°, es wurde in Drechselgläsern ohne Kühlung durch Brom absorbiert. Nachdem alles Brom verbraucht war, wurde das Bromid mit verdünnter Kalilauge gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Es wurde ein vollständig reines Propylenbromid erhalten, es sott bei 140—141°, Ausbeute 90 Proz. Der Rest, etwa 4 Proz., gab sehr

Digitized by Google

reines *1,2,3-Tribrompropan*, bei 16° schmelzend und bei 20 mm von 103—104° siedend.

Wenn man das Tribromhydrin ohne vorherige Vakuumdestillation unter gewöhnlichem Druck siedet, so tritt viel HBr auf und es werden etwa 50 Proz. des Ausgangsproduktes als Stoff vom Siedep. 140,5—141,5° (740 mm) erhalten, der bei der Oxydation mit Permanganat *Bromessigsäure* gab.

$$CH_2{=}CBr - CH_2Br \longrightarrow CO_2 + CH_2Br{-}COOH,$$

es ist demnach reines *2,3-Dibrompropylen*[1]) entstanden, das isomere 1,3-Dibrompropylen vom Siedep. 155—156° wurde nicht gefunden.

0,23745 g Subst.: 0,445923 g AgBr.

$C_3H_4Br_2$ Ber. Br 79,97 Gef. Br 79,93.

Die physikalischen Konstanten waren:

$n_\alpha^{20} = 1{,}51250.$ $d_4^0 = 1{,}9702,$

$n_D^{20} = 1{,}51566,$ $d_4^{20} = 1{,}9336,$

$n_\beta^{20} = 1{,}52464,$ $M.R._D^2$ Ber. 31,117; $M.R._D^2$ Gef. 31,204,

$n_\gamma^{20} = 1{,}53182.$

Folglich entstand durch die Einwirkung von reinem Brom auf Propylen reines Propylenbromid und Tribromhydrin ohne jedes Isomere.

b) Katalysator Eisendraht. Angewandt wurden 76 g Propylenbromid, 20 ccm Br_2 (1 Mol) und einige Stückchen reinen Eisendrahts. Unter Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ging die Reaktion sehr gleichmäßig vor sich, in etwa $^3/_4$—1 Stunde war sie zu Ende. Es wurde mit Wasser und Lauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Nach Abdestillieren des nicht in Reaktion getretenen Dibromids[2])

---

[1]) Henry, A. 154, 371 (1870); Tollens, A. 156, 168 (1870).

[2]) Der Hinweis Kronsteins (a. a. O. S. 4246), daß die Reaktion „nahezu quantitativ" verläuft, ist nicht zutreffend, niemals geht der Substitutionsprozeß nach der einfachen Gleichung, neben dem z. T. nicht in Reaktion getretenen Dibromid werden ziemlich viel Tetra- und höhere Bromide erhalten.

Digitized by Google

und dreimaliger Fraktionierung im Vakuum von 20 mm wurden zwei Fraktionen erhalten: 1. 88—90° (17 g), 2. 102—104° (40 g). Unter gewöhnlichem Druck siedete 1. bei 196—198°, 2. bei 218—220°. Die zweite Fraktion erstarrte beim Abkühlen ganz zu Krystallen vom Schmelzp. 16°, d. h. stellte reines Tribromhydrin vor.

I. 0,17341 g Subst.: 0,34764 g AgBr. — II. 0,12731 g Subst.: 0,25503 g AgBr.

$C_3H_5Br_3$ Ber. Br. 85,14 Gef. Br. I. 85,07; II. 85,01.

Die physikalischen Konstanten der Fraktion 88—90° waren:

$n_\alpha^{20} = 1{,}57072$. $d_4^0 = 2{,}39984$,
$n_D^{20} = 1{,}57451$, $d_4^{20} = 2{,}36102$,
$n_\beta^{20} = 1{,}58531$, $M.R._D^2$ Ber. 39,349; $M.R._D^2$ Gef. 39,273,
$n_\gamma^{20} = 1{,}59432$.

Für das Tribrompropan, ausgehend vom Propylenbromid, sind drei Formeln möglich:

1. $CH_2Br—CHBr—CH_2Br$; 2. $CH_3—CBr_2—CH_2Br$;
3. $CH_3—CHBr—CHBr_2$.

Die erste kommt dem Tribromhydrin zu. Von den zwei letzteren entspricht die dritte mehr den Eigenschaften des von mir synthetisch erhaltenen Tribromids.[1]) Mouneyrat findet seinen Siedep. bei 100—103° (20 mm) und bei 200—201° (760 mm), $d^{18} = 2{,}356$ und die Eigenschaft, mit Zinkstaub ein wenig $CH_3—CH=CHBr$ zu geben.

Vor ihm hatten Wurtz[2]), Cahours[3]) und Linnemann[4]) die Substanz in Händen, welche den Siedep. zu 195° und $d^{23} = 2{,}39—2{,}40$ feststellten. Nach Linnemann gibt sie beim Erwärmen mit Silberacetat ein ungesättigtes Dibromid vom Siedep. 131° und $d^{15} = 2{,}00$.

Zur völligen Identifizierung mit dem beschriebenen

[1]) Die Eigenschaften des synthetischen Tribromids werden in meiner nächsten Arbeit beschrieben.

[2]) A. 104, 246 (1857).

[3]) J. B. 1850, 496.

[4]) A. 136, 155 (1865).

Digitized by Google

Tribrompropan wurde es mit Kaliumacetat behandelt, 22 g Tribromid, 20 g Kaliumacetat und 20 ccm Eisessig wurden 4 Stunden im Metallbad bei 145° gekocht. Das abgeschiedene Öl sott bei 128—130° (759 mm).

0,25545 g Subst.: 0,42270 g AgBr.

$C_3H_4Br_2$ Ber. Br 79,97 Gef. Br 79,79.

$n_\alpha^{20} = 1{,}52643$, $d_4^0 = 2{,}04389$,

$n_D^{20} = 1{,}53042$, $d_4^{20} = 2{,}00537$,

$n_\beta^{20} = 1{,}54026$, $M.R._D^3$ Ber. 31,117; $M.R._D^3$ Gef. 30,807,

$n_\gamma^{20} = 1{,}54958$.

Auf Grund dieser Daten läßt sich folgern, daß die Einwirkung des Broms in Gegenwart von Eisen nach zwei Richtungen verläuft.

c) Katalysator Eisenbromid. 77 g Propylenbromid, 20 ccm Br_2 und 5 g $FeBr_3$ (von Kahlbaum). Die Reaktion auf dem siedenden Wasserbade war innerhalb einer Stunde beendet. Das wie oben gereinigte Produkt gab zwei Fraktionen bei 20 mm: 1. 87—91° (33 g), 2. 102—103° (8 g).

I. 0,13400 g Subst.: 0,26880 g AgBr. — II. 0,12630 g Subst.: 0,25330 g Ag.

$C_3H_5Br_3$ Ber. Br 85,14 Gef. Br. I. 85,12; II. 85,11.

Die erste Fraktion hatte $d_4^{20} = 2{,}357$ und die zweite $d_4^{20} = 2{,}423$.

Abgekühlt, erstarrte die zweite Fraktion ganz, abgepreßt auf Tonplatte schmolzen die Krystalle bei 16°.

d) Katalysator Al und $AlBr_3$. Nach vorhergehenden Versuchen wurde gefunden, daß es ganz gleichgültig ist, ob man metallisches Aluminium oder Aluminiumbromid nimmt. Der Verlauf der Reaktion und die Menge des Produkts sind in beiden Fällen die gleichen. Wenn man die Mischung des Bromids mit Brom bis 40° erwärmt, so werden dieselben Resultate erhalten, nur verkohlt ein großer Teil des Bromids und die Ausbeute verringert sich um 50 Proz., im Gegensatz zu dem unten angeführten Verfahren.

Ansatz: 76 g Propylenbromid, 20 ccm Br_2, 5 g $AlBr_3$.

Digitized by Google

Die Mischung wird nur bis zum Eintritt der Reaktion erwärmt; sie verläuft in einer Stunde, Verkohlung tritt nicht ein. Es wurde mit Wasserdampf abdestilliert und nach dreimaliger Destillation bei 20 mm erhalten:

I. 87—90° = 25 g — II. 102—105° = 25 g.

I. 0,11375 g Subst.: 0,22779 g AgBr

II. 0,12434 g Subst.: 0,24906 g AgBr

$C_3H_5Br_3$ Ber. Br 85,14 Gef. Br I. 84,98, II. 85,00.

Die erste Fraktion hatte $d_4^{20} = 2{,}360$. Die zweite Fraktion erstarrte beim Abkühlen ganz und schmolz bei 15—16°.

Beim Bromieren in Gegenwart von Aluminium bildet sich außerdem eine höher siedende Fraktion vom Siedepunkt 130—150° (20 mm).

Auch in diesem Falle verläuft die Reaktion analog den vorherigen, die beiden Isomeren entstehen zu gleichen Teilen, im Gegensatz zu den Angaben von Mouneyrat, welcher nur Spuren von Tribromhydrin enthielt.

II. *Tribromisobutane.*

a) Reines Brom ohne Katalysator. Die Einwirkung von Brom auf Isobutylen wurde mehrfach studiert, hauptsächlich von Norton-Williams[1]) und Pogershelsky[2]), die ersten Forscher erhielten das Tribromid, dem sie ohne weitere Untersuchung die Formel $CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$ gaben. Pogorshelsky untersuchte eingehend die Einwirkung von Kaliumacetat auf das Tribromisobutan und stellte zweifellos obige Formel fest. Er fand keine Isomeren. Durch eine meiner Arbeiten[3]) wurden die Ergebnisse von Pogorshelsky voll bestätigt, dadurch kann man für festgestellt halten, daß reines Brom auch in diesem Falle unter Bildung von einem einheitlichen Produkt wirkt.

$$CH_3 \cdot C(CH_3) : CH_2 \rightarrow CH_3 \cdot C(CH_3)Br \cdot CH_2Br \rightarrow CH_2Br \cdot C \cdot (CH_3)Br \cdot CH_2Br.$$

[1]) Am. 9, 88 (1887).

[2]) Ж. 36, 1486 (1904); C. 1905, I. 797.

[3]) Ж. 46, 115 (1914); C. 1914, I. 2161.

Digitized by Google

Zu den bekannten Eigenschaften des Tribromids kann man noch hinzusetzen, daß es bei -32^0 schmilzt und unter unbedeutender Zersetzung unter 75 mm bei 222—225° siedet; wenn man aber nicht durch Vakuumdestillation vorgereinigtes Tribromid nimmt, zersetzt es sich ganz.[1])

Beim Bromieren des Isobutylens entsteht zum Unterschiede vom Propylen neben dem Dibromid sehr viel Tri- und Tetrabromid. Je höher die Temperatur, um so mehr Polyhalogenide. Der Unterschied der Reaktionstemperatur ist von großer Bedeutung. Es entstehen

	nach Pogorshelsky bei Zimmertemp.	nach meinem Befund bei 45—50°
C_4H_9Br	7,3 Proz.	3 Proz.
$C_4H_8Br_2$	75,3 „	45 „
$C_4H_7Br_3$	17,3 „	44 „
$C_4H_6Br_4$	—	7 „
$C_4H_5Br_5 + C_4H_4Br_6$	—	1 „

Bei 45—50° gibt das Propylen nur Spuren von Tribromid und gar keine hochsubstituierten Produkte.

b) Katalysator Eisendraht. Die Einwirkung des Broms in Gegenwart von metallischem Eisen auf das Isobutylenbromid ist eine sehr energische. Auf dem siedenden Wasserbade verläuft die Reaktion von 66 g Dibromid mit 17 ccm Brom in 15 Minuten. Bei der Destillation des Produktes wurde sehr wenig von dem bei 12 mm bis 105° siedenden Anteil erhalten. Die Hauptmenge ging zu annähernd 45 g bei 105—108° über. Als Rückstand hinterblieben Tetrabromide. Die Analyse der Fraktion 105—108° ergab:

0,18330 g Subst.: 0,35016 g AgBr.
$C_4H_7Br_3$ Ber. Br 81,33 Gef. Br 81,30.

Spez. Gew. bei 20° = 2,166.

[1]) Die Beobachtung, daß Polybromide in rohem Zustand sich bei der Destillation zersetzen, nach vorheriger Vakuumdestillation aber nicht, ist mehrfach gemacht worden. Verschiedene Angaben älterer Autoren, die ohne Vakuum destilliert haben, sind daher nicht stichhaltig.

Digitized by Google

Zur Kontrolle auf Gegenwart von Isomeren wurde das Tribromid in den Essigester übergeführt. Wenn in ihm ein Isomeres enthalten wäre, so müßte das letztere, worauf ich schon hinwies, ein ungesättigtes Dibromid von höherem Bromgehalt geben.

Der auf gewöhnlichem Wege isolierte Ester siedete unter 18 mm bei 96—97°.

0,32417 g Subst.: 0,31521 g AgBr.
$C_6H_9O_2Br$ Ber. Br 41,45 Gef. Br 41,42.

Daraus kann man schließen, daß faktisch die Reaktion nach einer Richtung verläuft und nur ein Tribromisobutan gibt.

c) Katalysator $FeBr_3$. 66 g Isobutylenbromid, 17 ccm Brom und 5 g Eisenbromid. Reaktionsdauer auf dem Wasserbade 20 Minuten. Nach mehrfacher Destillation wurden zwei Fraktionen erhalten:

I. 95—99° (14 mm) 31 g und II. 103—105° (14 mm) 11 g. Nach der Umsetzung mit Kaliumacetat ergab Fraktion I ein Produkt vom Siedep. 155—156° und II. ein solches vom Siedep. 192—195°.

I. 0,11070 g Subst.: 0,19423 g AgBr.
$C_4H_8Br_2$ Ber. Br 74,76 Gef. Br 74,70.

II. 0,27375 g Subst.: 0,24425 g AgBr.
$C_6H_9O_2Br$ Ber. Br 41,45 Gef. Br 41,39.

Demgemäß ist die erste Fraktion ein Dibromid $CH_3 \cdot C(CH_3) : CBr_2$, erhalten aus dem 1,1,2-Tribromisobutan, die zweite, der Essigsäureester $CH_3 \cdot C \cdot (CH_2O \cdot OCCH_3) : CHBr$, ist aus 1,2,3-Tribromisobutan entstanden.

Folglich verläuft die Reaktion in Gegenwart von Eisenbromid nach den zwei angegebenen Richtungen.

d) Katalysator Al und $AlBr_3$. 66 g Isobutylenbromid, 17 ccm Brom und 5 g Aluminiumbromid. Kaum war beim ersten Versuch das $AlBr_3$ hinzugegeben, als eine sehr heftige Reaktion eintrat, die einen großen Teil der Substanz hinausschleuderte. Der Rückstand enthielt kein freies Brom. In der Folge wurde das $AlBr_3$ in kleinen Mengen unter Dauerkühlung zugegeben, insgesamt

Digitized by Google

2,5 g. Die Reaktion verlief innerhalb 10 Minuten. Das mit Wasser und Alkali gewaschene und dann getrocknete Produkt siedete unter 14 mm in 2 Fraktionen. I. 95—100° (12 g). II. 100—104° (20 g). Mit Kaliumacetat umgesetzt, gab I. in der Hauptsache ein bei 156—157° (769 mm) siedendes Produkt von $d_4^{20} = 1{,}8643$.

0,16605 g Subst.: 0,291345 AgBr.

$C_4H_6Br_2$ Ber. Br 74,76 Gef. Br 74,70.

Die Substanz ist daher 1,1 Dibromisobutylen, das nach Pogorshelsky aus dem 1,1,2-Tribromisobutan nach der angewandten Methode entsteht. Folglich ist die erste Fraktion damit identisch.

Das Produkt aus der zweiten Fraktion sott bei 765 mm von 192—194° und hatte $d_4^{20} = 1{,}3995$.

0,136875 g Subst.: 0,12212 g AgBr.

$C_6H_9O_2Br_3$ Ber. Br 41,45 Gef. Br 41,37.

Daher folgt, daß diese Fraktion identisch ist mit dem Acetat, das aus dem 1,2,3-Tribromisobutan hervorgeht.

III. *Tetrabromisobutane.*

Nach dem Abdestillieren des Tribromisobutans verblieb ein schwerer, gefärbter Rückstand, der in weiten Grenzen von 120—175° (15 mm) siedet. Nach mehrfacher Fraktionierung unter Vakuum mit dem Dephlegmator mit 4 Kugeln nach Sokovnin[1]) gelingt es, eine Fraktion 1. 134—136°, 2. 144—145°, 3. 150—151° bei 14 mm und 4. Krystalle abzuscheiden. Mouneyrat[2]) wies darauf hin, daß beim Bromieren des Tribromisobutans mit gutem Ergebnisse ein Tetrabromid vom Siedep. 158 bis 165° (12 mm) und $d^{16} = 2{,}557$ erhalten wird. Diese

[1]) Er unterscheidet sich von den üblichen Fraktionierungsaufsätzen dadurch, daß die einzelnen Kügelchen durch enge Röhrchen (3—4 mm lang, 1,5—2 mm breit) miteinander verbunden sind, in denen sich die höher siedenden Bestandteile eines Gemisches stauen

[2]) C. r. 129, 228 (1899); Bl. [3] 21, 814 (1899); A. ch. [7] 20, 564 (1900).

Digitized by Google

Fraktion abzutrennen gelang mir überhaupt nicht und das, was oberhalb der von mir angegebenen Temperatur überging, war kein reines Tetrabromisobutan. Das spez. Gew. war $d_4^{16} = 2{,}593$.

0,11373 g Subst.: 0,23193 g AgBr.

$C_4H_6Br_4$ Ber. Br 85,54 Gef. Br 86,79.

Augenscheinlich sind hier Beimengungen von höher bromierten Produkten enthalten.

Beim Bromieren von 1, 2, 3-Tribromisobutan können zwei isomere Tetrabromide, 1, 2, 3, 4-Tetrabromisobutan und 1, 1, 2, 3-Tetrabromisobutan entstehen

$CH_2Br \cdot C(CH_2Br)Br \cdot CH_2Br$ (I), $CH_2Br \cdot C(CH_3)Br \cdot CHBr_2$ (II).

Es blieb nichts anderes übrig, als zu versuchen, eines derselben zu synthesieren und dann einen Rückschluß auf die Konstitution des andern zu ziehen. Ein Vergleich der Siedepunkte der behandelten Tribromisobutane läßt erwarten, daß auch das unsymmetrische Tetrabromid niedriger siedet als das symmetrische.

Zur Synthese des 1, 1, 2, 3-Tetrabromisobutans wurde der folgende Übergang ausgeführt:

$$CH_3 \cdot C \cdot (CH_2Br)Br \cdot CH_2Br \xrightarrow{-HBr} CH_3 \cdot C \cdot (CH_2Br) \cdot C{=}CHBr \xrightarrow{Br_2} CH_3 \cdot C(CH_2Br)Br \cdot CHBr_2.$$

Das Tribromid, erhalten durch direktes Bromieren, wurde nach meinen Angaben in das Dibromid übergeführt [1]) das unter 100 mm bei 102° siedet.

Zu 54 g Dibromid, mit 25 ccm Äther verdünnt, wurden unter Kühlung mit Eis–Kochsalz 14 ccm Brom gegeben. Die Bromaddition ging sehr langsam vor sich und die Mischung färbt sich nach dem Zusatz der ersten Tropfen des Broms. Als alles Brom hinzugefügt (ohne die Entfärbung abzuwarten) und der Kolben herausgenommen war, erwärmte sich der Inhalt, trübte sich und auf dem Boden sanken schwere dunkelorange gefärbte Tropfen nieder, die zu Krystallen erstarrten. Der flüssige

[1]) Ж. 46, 1114 (1914); C. 1914, I, 2161.

Digitized by Google

Anteil wurde von den Krystallen abgegossen und mit schwacher Natronlauge bearbeitet, mit Wasser gewaschen und Chlorcalcium getrocknet. Die Krystalle wurden in gleicher Weise bearbeitet. Mit dem ersten Tropfen Wasser verflüssigten sie sich und wurden nicht mehr fest. Bei der Fraktionierung geben beide Teile ein und dieselbe Hauptfraktion vom Siedep. 134—135° (15 mm). Annähernd 25 Proz. des Dibromids verbanden sich nicht mit Brom.

Die Krystalle erwiesen sich als Schützenbergers Perbromid; hier hat also, was ich bisher noch nie beobachtet habe, das Brom früher mit dem Äther als mit der Äthylendoppelbindung reagiert.

Analyse des Hauptprodukts: 0,13321 g Subst.: 0,26756 g AgBr.

$C_4H_6Br_4$ Ber. Br 85,54 Gef. Br 85,48.

$n_\alpha^{20} = 1{,}59484$ Gew. d. Bromids bei $0° = 11{,}73485$, $d_4^0 = 2{,}48766$,

$n_D^{20} = 1{,}59902$ „ „ „ „ $20° = 11{,}57821$, $d_4^{20} = 2{,}45445$,

$n_\beta^{20} = 1{,}61187$ „ „ Wassers „ $4° = 4{,}71722$,

$n_\gamma^{20} = 1{,}62239$ Ber. $M.R._D^2$ 51,73; Gef. $M.R._D^2$ 52,0.

Dem Tetrabromid muß auf Grund der Synthese die Formel II (S. 126) zukommen.

Mouneyrat gab für sein Bromid den Siedep. zu 158° bis 165° (12 mm) und $d^{16} = 2{,}557$ an. Dies entspricht dem symmetrischen Tetrabromid mit einer Beimengung eines noch höher substituierten Produktes.

Für die Tetrabromisobutane werden die Versuche mit den verschiedenen Katalysatoren nicht einzeln beschrieben. Nachdem die Fraktion festgestellt war, in der sich die beiden Isomeren befinden, wurde die Verarbeitung in ein und demselben Apparate und unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Die abgetrennte Fraktion des symmetrischen Tetrabromids wurde jeweils mit einem Krystalle geimpft und bei 0° im Verlauf von 3 Tagen ausgefroren. In dieser Zeit krystallisierte alles Bromid in schön gebildeten Krystallen, die abgesaugt und gewogen wurden. Natürlich verblieb ein Teil gelöst im Isomeren. Mich interessierte nicht so sehr die absolute

Digitized by Google

Menge als die verhältnismäßigen Beziehungen bei Verwendung verschiedener Katalysatoren.

Außerdem führte ich noch eine Nachprüfung der Bestimmung der so gefundenen Verhältnisse aus durch die Darstellung von Derivaten der Isomeren, worüber unten berichtet wird. Sie bestätigte voll die Richtigkeit der Bestimmung durch Ausfrieren.

a) Die Untersuchung der Fraktion 134—136° bei 14 mm.

Brombestimmung: 0,26430 g Subst.: 0,53119 g AgBr.
$C_4H_6Br_4$ Ber. Br 85,54 Gef. Br 85,51.

n_α^{20} = 1,59506. Gew. d. Bromids bei 0° = 2,52413, d_4^0 = 2,48772,
n_D^{20} = 1,599477. „ „ „ „ 20° = 2,49056, d_4^{20} = 2,45463,
n_β^{20} = 1,61088. „ „ Wassers „ 4° = 1,01464.
n_γ^{20} = 1,62151. $M.R._D^2$ Ber. 51,73; $M.R._D^2$ Gef. 51,91.

Nach den physikalischen Eigenschaften entspricht diese Fraktion dem *1, 1, 2, 3-Tetrabromisobutan.* Zur Festsetzung ihrer Identität wurden Essigester und Bromalkohol hergestellt.[1])

30 g des Bromids wurden mit 30 g Kaliumacetat und 30 ccm Eisessig im Verlauf von $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt. Das ausgeätherte Produkt sott unter 16 mm bei 114° (I) und zum Teil bei 145—146°.

I. 0,26499 g Subst.: 0,25566 g CO_2 und 0,07341 g HO_2. — 0,25225 g Subst.: 0,34753 g AgBr.

$C_6H_8O_2Br_2$ Ber. C 26,48 H 2,97 Br 58,79
Gef. „ 26,32 „ 3,10 „ 58,63.

n_α^{20} = 1,51425, Gew. d. Esters bei 0° = 1,80517, d_4^0 = 1,77913,
n_D^{20} = 1,518477, „ „ „ „ 20° = 1,77633, d_4^{20} = 1,75070,
n_β^{20} = 1,52789, „ „ Wassers „ 4° = 1,014637,
n_γ^{20} = 1,53553, $M.R._D^2$ Ber. 46,93; $M.R._D^2$ Gef. 47,10.

Zur Zerlegung wurden 10 g des Esters mit 5 g Natronlauge und 50 ccm Wasser eine Stunde lang gekocht.

[1]) Eine Arbeit über Gesetzmäßigkeiten bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf isomere Bromide wird in Kürze beendet und veröffentlicht.

Digitized by Google

Das mit Wasserdampf Übergegangene wurde mit Äther ausgezogen und destilliert. Siedep. 116° (18 mm). Beim Impfen mit einem Krystall von α, α-Dibrompropenylcarbinol erstarrte die ganze Menge sofort. Der Schmelzpunkt war 30,5°. So war die Konstitution des einen Tetrabrombutans auf dem Wege des Abbaus sichergestellt, der nach den Gleichungen verläuft:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2Br \end{matrix}\!\!>\!CBr{-}CHBr_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OOCCH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CBr_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix}\!\!>\!C{=}CBr_2.$$

Die Fraktion 134—136° bei 14 mm besteht demnach hauptsächlich aus 1,1,2,3-Tetrabromisobutan mit einer geringen Beimengung des Isomeren.

b) Die Untersuchung der Fraktion 144—145° bei 14 mm. Dieses Tetrabromid war in der Gesamtmasse der Tetrabromide zu annähernd 35 Proz. enthalten.

0,15533 g Subst.: 0,31196 g AgBr.

$C_4H_6Br_4$ Ber. Br 85,54 Gef. Br 85,47.

$n_D^{20} = 1{,}61084$; $d_4^0 = 2{,}57092$; $d_4^{20} = 2{,}53553$;

M.R.^2_D Ber. 51,73; M.R.^2_D Gef. 51,20.

Bei der Darstellung der Derivate aus dieser Fraktion erhielt man Gemenge der beschriebenen Derivate des 1,1,2,3-Tetrabromisobutans und des 1,2,3,4-Iomeren, wobei die des letzteren vorwiegen. Die Fraktion selbst ist ein konstant siedendes Gemenge der Isomeren, das trotz mehrfacher Destillation nicht getrennt werden konnte.

Ein neues drittes Isomeres kann aber nicht angenommen werden. Von den fünf möglichen Formen des Tetrabromisobutans können (IV) u. (V) aus dem Tribrom-

$CH_3.C.(CBr_3)Br.CH_3$ (III) $CH_3.C.(CHBr_2)H.CHBr_2$ (IV)

$CH_3.C.(CBr_3)H.CH_2Br$ (V)

isobutan nicht entstanden sein, da das Brom am tertiären Kohlenstoff fehlt; auch (III) kann sich nicht gebildet haben. Es bleiben also nur 1,2,3,4- und 1,1,2,3-Tetrabromisobutan, Formeln (I) u. (II) auf S. 126. Von ihnen gehört (II)

Digitized by Google

der Fraktion 134—136°, das Gemisch beider (b) wird niedriger sieden als die Fraktion von 150—151°.

c) Untersuchung der Fraktion 150—151° bei 14 mm.

Brombestimmung: 0,16590 g Subst.: 0,33309 g AgBr.
$C_4H_6Br_4$ Ber. Br 85,54 Gef. Br. 85,50.

Die physikalischen Konstanten waren:

$n_\alpha^{20} = 1{,}62014$, Gew. d. Bromids bei $0° = 12{,}24438$, $d_4^0 = 2{,}59568$,
$n_D^{20} = 1{,}62462$, „ „ „ „ $20° = 12{,}07387$, $d_4^{20} = 2{,}55953$,
$n_\beta^{20} = 1{,}63590$, „ „ H_2O „ $4° = 4{,}717223$,
$n_\gamma^{20} = 1{,}65048$, $M.R._D^2$ Ber. 51,73; $M.R._D^2$ Gef. 51,60.

Gekühlt in Aceton–Kohlensäure erstarrte sie vollständig, die abfiltrierten Krystalle schmolzen nicht mehr bei Zimmertemperatur, umkrystallisiert aus einem Gemenge von Aceton und Ligroin schmolzen sie bei 25°.

Die Krystalle wurden in 6 Fraktionen zerlegt, sie hatten alle ein und denselben Schmelzpunkt, folglich waren auch nicht Spuren von dem hochschmelzenden Isomeren (III) darin enthalten.

0,23771 g Subst.: 0,47738 g AgBr.
$C_4H_6Br_4$ Ber. Br 85,54 Gef. Br 85,48.

Ein kleiner öliger Rest siedete bei der Destillation bedeutend niedriger, von 135° an, er enthielt noch 1,1,2,3-Tetrabromisobutan.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde das neue Bromid der Einwirkung von Kaliumacetat unterworfen. Wenn es mit 1,2,3,4-Tetrabromisobutan identisch war, so mußte es folgenden Übergang erfahren:

$$(CH_2Br)_2.CBr.CH_2Br \longrightarrow (CH_3.CO.O.CH_2)_2.C{=}CHBr$$
$$\longrightarrow (CH_2OH)_2.C{=}CHBr.$$

Dieses Resultat wurde erhalten und damit die Struktur des Tetrabromids festgestellt.

Zur Gewinnung des Esters wurden 18 g des krystallinischen Bromids, 30 g Kaliumacetat und 40 ccm Eisessig 1½ Stunde zum Sieden erhitzt und dreimal ausgeäthert. Bei 14 mm ging alles bei 136° über (10 g).

Digitized by Google

0,25758 g Subst.: 0,35990 g CO_2, 0,100385 g H_2O. — 0,32744 g Subst.: 0,24461 g AgBr.

$C_8H_{11}O_4Br$ Ber. C 38,25 H 4,42 Br 31,84
Gef. „ 38,17 „ 4,51 „ 31,80.

$n_\alpha^{20} = 1{,}48195$, Gew. d. Bromids bei $0^0 = 1{,}497553$, $d_4^0 = 1{,}47595$,
$n_D^{20} = 1{,}48525$, „ „ „ „ $20^0 = 1{,}474622$, $d_4^{20} = 1{,}45335$,
$n_\beta^{20} = 1{,}489228$, „ „ H_2O „ $4^0 = 1{,}014637$,
$n_\gamma^{20} = 1{,}50006$, $M.R._D^2$ ⌈1 Ber. 49,75; $M.R._D^2$ Gef. 49,52.

9 g des Esters wurden mit 20 proz. Kalilauge zerlegt. Die Auflösung des Öls ging in 10 Minuten vor sich. Die Lösung wurde mit Pottasche gesättigt und zehnmal mit Äther ausgezogen, der Auszug mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Das Glykol siedet sehr konstant bei 152,2° (12 mm).

0,24585 g Subst.: 0,25799 g CO_2, 0,09469 g H_2O. — 0,31227 g Subst.: 0,35061 g AgBr.

$C_4H_7O_2Br$ Ber. C 28,75 H 4,23 Br 47,86
Gef. „ 28,63 „ 4,31 „ 47,78.

$n_\alpha^{20} = 1{,}53670$, Gew. d. Glykols bei $0^0 = 1{,}747972$, $d_4^0 = 1{,}71705$,
$n_D^{20} = 1{,}540544$, „ „ „ „ $20^0 = 1{,}726368$, $d_4^{20} = 1{,}69582$,
$n_\beta^{20} = 1{,}550465$, „ „ H_2O „ $4^0 = 1{,}018011$,
$n_\gamma^{20} = 155846$, $M.R._D^2$ ⌈1 Ber. 31,02; $M.R._D^2$ Gef. 30,92.

Nach dem Ausfrieren erstarrte das Glykol zu einer glasartigen Masse bei — 80°. Bei 16 mm siedet es bei 158°.

Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation aus der Bromierung des Isobutylens wird eine kleine Menge stark lichtbrechender Krystalle erhalten. Sie lösen sich leicht in Benzol, Alkohol, Äther, Ligroin und schmelzen bei 93°. Die fraktionierte Krystallisation verändert die Schmelzpunkttemperatur nicht.

0,13575 g Subst.: 0,35368 g AgBr.

$C_4H_4Br_6$ Ber. Br 90,21 Gef. Br 90,19.

Mol-Gew. (Benzol) $M = \frac{100 \cdot 0{,}4787 \cdot 50}{0{,}301 \cdot 14{,}7669} = 538$, Ber. 532.

Das Produkt vom Schmelzp. 108° nach Mouneyrat konnte ich nicht erhalten.

Nach Abschluß dieser Arbeit fiel mir durch Zufall

Digitized by Google

die Arbeit von A. Kronstein[1]) in die Hände, in welcher dieser dieselbe Frage behandelt.

Ich will hier nicht die Ansicht Kronsteins über den Mechanismus des Substitutionsprozesses berühren, da ich über diese Frage noch eine besondere Mitteilung machen werde, und mich nur darauf beschränken, das experimentelle Material durchzusehen.

Bei dem Tribromhydrin und hauptsächlich bei den Tetrabromisobutanen steht die Arbeit Kronsteins in großem Widerspruch mit meinen Angaben, und zwar nach meiner Meinung infolge der Eigenschaften der Bromide und der Schwierigkeiten ihrer Trennung.

Was die Bromide des n-Butans betrifft, so stehen die Ergebnisse Kronsteins in sehr gutem Einklang mit meinen Regeln, da der flüssige Teil von Tetrabrombutan das zweite Isomere sein soll und zwar: $CH_3.CHBr.CHBr.CHBr_2$.

Beim Tetra- und Hexabromisopentan hat Kronstein gar keine Beweise für die Bestätigung seiner Formeln gegeben, die auf Grund der hier angegebenen Regeln folgenden Ausdruck finden sollten:

$CH_2Br\ CBr(CH_3).CHBr.CH_2Br$ u. $CH_2Br.CBr(CH_2Br)CHBr.CHBr_2$

Daß Äthylbromid, Tribromhydrin und n-Tetrabrombutan sich nicht weiter bromieren lassen, steht nicht in Abhängigkeit von dem chemischen Charakter des Katalysators, wie Kronstein meint, sondern wie ich auch gezeigt habe, von der Struktur der Ketten; normale Ketten geben nur Produkte mit der gleichen Anzahl von Brom- und Kohlenstoffatomen.

[1]) B. 54, 1 (1921).

Digitized by Google

[Mitteilungen aus der organischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Jena.]

Studien über Huminsäuren.

IV. Darstellung und Eigenschaften künstlicher und natürlicher Huminsäuren[1]);

von *Wilhelm Eller.*

(Eingegangen am 14. Februar 1923.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen ist es bisher nicht geglückt, die chemische Natur der *Huminsäuren* aufzuklären. Man ist über den strukturellen Aufbau dieser Verbindungen so sehr im Unklaren, daß man von einer chemischen Definition absehen muß und unter dem Namen „Huminsäuren" mehrere Gruppen von Stoffen zusammenfaßt, die lediglich nach ihrem äußeren Habitus in die gleiche Kategorie gestellt werden.[2])

Man nennt Huminsäuren selbstverständlich in erster Linie die schwarzbraunen Vermoderungsprodukte der Pflanzen, welche die bekannte wichtige Rolle im Haushalt des Erdbodens spielen und einen Hauptbestandteil des Torfes und der Braunkohle ausmachen. Daneben werden aber auch synthetische Produkte mit dem Namen Huminsäuren belegt und zwar Stoffe ziemlich heterogener Natur; einerseits diejenigen schwarzbraunen Massen, die aus *Kohlehydraten* unter der Einwirkung von Mineralsäuren entstehen, andrerseits die schwarzbraunen Produkte, die sich aus den *Phenolen* bei Oxydation in alkalischer Lösung bilden.

Die synthetischen Huminsäuren aus Kohlehydraten sind bisher unwidersprochen als Derivate des *Furans* an-

[1]) I. Mitteilung B. 53, 1469 (1920); II. und III. Mitteilung Brennst.-Ch. 2, 129 (1921) und 3, 49 (1922).

[2]) Vgl. z. B. Odén, Die Huminsäuren (Dresden 1919) S. 29; Jonas, Brennst.-Ch. 3, 52 (1922).

Digitized by Google

gesehen worden[1]); die Huminsäuren aus Phenolen scheinen, wie früher gezeigt werden konnte[2]), *chinoide* Struktur zu haben; über die Struktur natürlicher Huminsäuren sind einander widersprechende Vermutungen geäußert worden: Eine Reihe von Autoren setzt genetische Beziehungen zwischen den *Kohlehydraten* der Pflanze und den Huminsäuren voraus[3]), vergleicht dementsprechend die natürlichen Huminsäuren mit den künstlichen aus Kohlehydraten und schreibt den ersteren ebenfalls *Furan*-Struktur zu. Im Gegensatz hierzu leiten andere Autoren[4]) die Huminsäuren der Natur aus dem *Lignin* der Pflanzen ab und wollen sie als Verbindungen *aromatischen* Charakters angesehen wissen.

Es liegt auf der Hand, daß die natürlichen Huminsäuren nicht zugleich den beiden so verschiedenen Klassen synthetischer Verbindungen entsprechen können. Entweder sie zeigen Analogie mit den Kohlehydrat-Huminsäuren, dann wird man ihnen ebenfalls Furanstruktur zuschreiben, oder aber sie sind den Phenol-Huminsäuren analog, dann wird man auf chinoide Struktur schließen können. Aus dem Vergleich der natürlichen Huminsäuren mit den beiden Kategorien der künstlichen Produkte können also vielleicht Rückschlüsse auf die chemische Natur der ersteren gezogen werden.

Ein derartiger indirekter Strukturbeweis für die Huminsäuren wird natürlich an Beweiskraft hinter einem direkten Beweis zurückstehen, und jedenfalls kann ein solcher Rückschluß von einer Gruppe auf die andere nur dann von Wert sein, wenn mit allen Mitteln festgestellt wird, daß die Analogie wirklich vollständig ist. Keinesfalls genügt hierzu eine rein äußerliche Vergleichung,

---

[1]) U. a.: Marcusson, B. 54, 544 (1921).

[2]) Brennst.-Ch. 2, 129 (1921).

[3]) In neuerer Zeit u. a.: Chardet, C. 1914 IV, 1001; Marcusson, Z. Ang. 34, 437 (1921); B. 54, 542 (1921); Jonas, Brennst.-Ch. 2, 214 (1921).

[4]) Fischer u. Schrader, Brennst.-Ch. 2, 37 (1921).

Digitized by Google

denn daß den drei Kategorien der Huminsäuren äußere Ähnlichkeit zukommt, ist schon aus zahlreichen Untersuchungen bekannt. Ob auch eine so weitgehende innere Analogie vorhanden ist, wie sie zu sicheren Schlüssen allein berechtigen könnte, ist meines Wissens für die Kohlehydrat-Huminsäuren noch nicht festgestellt worden; für die Phenol-Huminsäuren konnten die Anfänge eines solchen Vergleichs vorläufig veröffentlicht werden.[1])

Es besteht also die Aufgabe, die *natürlichen Huminsäuren mit den Kohlehydrat-Huminsäuren* einerseits *und* mit *den Phenol-Huminsäuren* andrerseits zu *vergleichen*, und zwar muß sich der Vergleich auf alle definierbaren Eigenschaften und Reaktionen erstrecken. Hierbei wird die Beweiskraft für die strukturelle Ähnlichkeit der verglichenen Stoffe wesentlich größer sein, wenn möglichst reine, einheitliche Substanzen einander gegenübergestellt werden, da nur solche konstante, reproduzierbare Eigenschaften aufweisen werden. Da die Huminsäuren der Natur stets verunreinigt sind, wird es eine um so wichtigere Vorbedingung sein, einheitliche synthetische Verbindungen zum Vergleich heranzuziehen.

Bisher sind einheitliche Huminsäuren aus *Kohlehydraten*, soweit mir bekannt, noch nicht erhalten worden; hier war vorerst zu untersuchen, ob sich einheitliche, konstant zusammengesetzte Verbindungen herstellen lassen.

Einheitlichkeit der *Phenol*-Huminsäuren ist nachgewiesen worden[2]), hier war aber eine andere Vorarbeit zu leisten: Da verschiedene Phenole auch verschieden zusammengesetzte Huminsäuren ergeben, war der Kreis der zu oxydierenden Phenole möglichst weit zu ziehen, um dann die Gesamtheit der Phenol-Huminsäuren mit den natürlichen vergleichen zu können.

Auch nach Erfüllung der hier genannten Vorbedingungen und sorgfältiger Durchführung des Vergleichs der drei Klassen von Huminsäuren schien die Berechtigung

[1]) B. **53**, 1469 (1920); Brennst.-Ch. **2**, 129 (1921).

[2]) Brennst.-Ch. **2**, 129 (1921).

Digitized by Google

zu sicheren Schlüssen noch nicht vorzuliegen. Wenn aber Gruppen der Huminsäuren ihre Analogie wirklich auf Grund innerer struktureller Verwandtschaft aufwiesen, mußte sich diese Analogie auch in ihren *Derivaten* fortsetzen. Demgemäß mußte versucht werden, Derivate aller drei Huminsäureklassen herzustellen und auch diese untereinander zu vergleichen. Erst wenn nicht nur die Huminsäuren selbst, sondern auch ihre Derivate vollständige Analogie zeigten, schien es gestattet, von der Struktur der einen Gruppe auf die der analogen Gruppe Rückschlüsse zu ziehen.

Den hier wiedergegebenen Gedankengängen entsprechend war folgender Arbeitsplan vorgezeichnet: 1. Darstellung reiner, einheitlicher Huminsäuren aus Kohlehydraten und Phenolen, Vergleich dieser mit möglichst reinen natürlichen Huminsäuren. 2. Herstellung und Vergleich von Derivaten. 3. Schlüsse aus den Resultaten dieser Untersuchungen auf den chemischen Charakter natürlicher Huminsäuren.

Über die bisherigen Ergebnisse wird in dieser und den folgenden Mitteilungen nach der vorstehenden Reihenfolge berichtet.

Huminsäuren aus Kohlehydraten.

Huminsäuren aus Kohlehydraten wurden schon 1819 von Braconnot[1]) untersucht, seit dieser Zeit von zahlreichen Autoren[2]); u. a. erhielt Mulder[3]) vier verschiedene Produkte beim Kochen von Rohrzucker mit Salzsäure. Bevan und Cross[4]) verwandelten Cellulose in Huminsäure. Conrad und Gutzeit[5]) erhielten schwarze Produkte aus verschiedenen Zuckern, ebenso Berthelot und André[6]), Sestini.[7]) In neuerer Zeit beschäftigen sich mit Kohlehydrat-

[1]) A. ch. 12, 172 (1819).
[2]) Weitere Literaturangaben bei Odén, a. a. O.
[3]) A. 36, 243 (1840).
[4]) Chem. N. 44, 185 (1881).
[5]) B. 18, 439, 2906 (1885); 19, 2569, 2849 (1886).
[6]) C. r. 112, 916 (1892).
[7]) G. 10, 240, 255 (1880); C. 1902 I, 182.

Digitized by Google

Huminsäuren u. a. Bottomley[1]), Wheeler und Jones[2]), Marcusson[3]) und Jonas.[4])

Wohl sämtliche Bearbeiter dieses Gebiets erhielten Kohlehydrat-Huminsäuren wechselnder Zusammensetzung. Auf Grund der Erfahrungen, die bei der Bearbeitung der Phenol-Huminsäuren gesammelt werden konnten[5]) und die ergeben hatten, daß den Huminsäuren eine viel geringere Beständigkeit zukommt als früher angenommen wurde und schon Temperaturen von 80° zur beginnenden Zersetzung führen, konnte vermutet werden, daß die früheren Autoren wohl in Fällen zu hoch erhitzte und deshalb zersetzte Huminsäuren zur Analyse gebracht haben. Tatsächlich ergab sich, daß auch Kohlehydrat-Huminsäuren nur bis etwa 80° beständig sind. Es wurde deshalb die Darstellung der schwarzen Produkte aus verschiedenen Kohlehydraten wiederholt und dabei Temperaturen von mehr als 70° sorgfältig vermieden. Unter Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregel wurde aus *Rohrzucker*, *Milchzucker* und *Traubenzucker* stets dieselbe Huminsäure gleicher Zusammensetzung erhalten.[6]) Auf die Einheitlichkeit dieser Verbindung wurde daraus geschlossen, daß aus verschiedenen Zuckern Produkte gleicher Zusammensetzung erhalten wurden und daß auch weitgehende Variation der zur Darstellung verwendeten Säuremenge, der Dauer der Einwirkung und der Reaktionstemperatur (wenn dieselbe nur unterhalb 70° blieb) die Zusammensetzung der Huminsäure nicht änderte.[7])

---

[1]) Bio. Journ. **9**, 260 (1915).

[2]) Soc. **107**, 1318 (1915).

[3]) A. a. O. und Z. Ang. **31**, 237 (1918).

[4]) Brennst.-Ch. **3**, 52 (1922).

[5]) Brennst.-Ch. **2**, 132 (1921).

[6]) Bottomley (a. a. O.) erhielt eine Huminsäure der gleichen Zusammensetzung.

[7]) In Anbetracht dessen, daß Huminsäuren jeder Art amorphe Substanzen sind, bei denen die gewöhnlichen Methoden der Identifizierung nicht angewandt werden können, sollen auch im folgenden nur solche Verbindungen als einheitlich angesehen werden, welche

Digitized by Google

Die erhaltene Kohlehydrat-Huminsäure zeigte in den zahlreichen Präparaten eine Zusammensetzung, die den Summenformeln $C_{12}H_{12}O_5$ oder $C_7H_7O_3$ entsprechen konnte. Zwischen diesen war nicht ohne weiteres zu entscheiden, da Molekulargewichtsbestimmungen nicht ausführbar waren. Jedoch weisen die später zu besprechenden Ergebnisse der Chlorierung und Nitrierung dieser Huminsäure auf die zweite Formel hin, die zu vervielfachen wäre. Für Aufstellung einer Strukturformel bestehen bisher noch keine Anhaltspunkte.

Aus *Cellulose* konnte keine konstant zusammengesetzte Huminsäure erhalten werden, was wohl damit zusammenhängt, daß die Darstellung nicht unter Einhaltung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln durchgeführt werden konnte. Im Verhalten zeigt sich völlige Übereinstimmung mit den Zucker-Huminsäuren.

Huminsäuren aus Phenolen.

Bereits früher[1]) wurden die Huminsäuren aus *Brenzkatechin*, *Hydrochinon* und *Chinon* beschrieben, welche die Zusammensetzung $(C_6H_4O_3)_x$ in zahlreichen Präparaten konstant aufwiesen. Gleichzeitig wurde damals festgestellt, daß *Phenol* keine einheitliche Huminsäure liefert.

Die Huminsäurebildung ist nunmehr bei den ein-, zwei- und dreiwertigen Phenolen untersucht worden, wobei auch einzelne Homologe und Abkömmlinge dieser Phenole einbezogen wurden. Es ergab sich, daß ein großer Teil der Phenole bei der Oxydation in alkalischer Lösung in Huminsäuren von konstanter Zusammensetzung übergeht. Aus der Gesamtheit der untersuchten Phenole wurden *vier Typen* von Huminsäuren erhalten, jeweils mehrere Phenole gehen in gleiche Huminsäuren über.

---

in mehreren Präparaten, unabhängig voneinander und unter wechselnden Bedingungen dargestellt, übereinstimmende Analysenwerte ergeben. In keiner der mir bekannten Untersuchungen über Huminsäuren ist bisher mit solchen Einschränkungen verfahren worden.

[1]) B. **53**, 1473 (1920); Brennst.-Ch. **2**, 129 (1921).

Digitized by Google

Die *erste Gruppe* umfaßt die Huminsäuren aus *Brenzkatechin*, *Hydrochinon*, *Oxyhydrochinon*, dessen Triacetat und *Chinon.*[1]) Alle diese Huminsäuren zeigen die erwähnte Zusammensetzung $(C_6H_4O_3)_x$, ihnen schließt sich die homologe Huminsäure aus *Toluhydrochinon* an, welcher die entsprechende Zusammensetzung $(C_7H_6O_3)_x$ zukommt. Die Entstehung der Huminsäure $(C_6H_4O_3)_x$ erfolgt z. B. nach der Gleichung

$$C_6H_4(OH)_2 + 2K_2S_2O_8 + 4KOH = C_6H_4O_3 + 4K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Wie bereits früher erörtert[2]), wird den Huminsäuren dieser Gruppe wahrscheinlich *oxychinoide* Struktur zuzuschreiben sein. Die Zusammensetzung $C_6H_4O_3$ einer Verbindung, die durch einfache Oxydation von Hydrochinon entstehen kann, legt schon an und für sich die oxychinoide Gruppierung als einfachste Deutung nahe. Außerdem spricht für die Anwesenheit der Chinongruppe im Molekül, daß als Zwischenprodukt der Huminsäurebildung *Chinon* gefunden wurde und daß Chinon selbst in die gleiche Huminsäure übergeht, wie die genannten Phenole.[3]) Die Existenz der Hydroxylgruppe im Huminsäuremolekül wird daraus gefolgert, daß Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Phenole schon mehrfach zur Einführung neuer Hydroxylgruppen in den aromatischen Kern gedient hat[4]); die Hydroxylgruppe erklärt den Säurecharakter der Huminsäuren.

Es besteht kein Grund, bei der Oxydation der Phenole eine Ringsprengung anzunehmen. Daß bei der Reaktion kein Kohlendioxyd abgespalten wird — was ein Beweis für die Ringsprengung wäre —, konnte nachgewiesen werden.

Bei Annahme einer oxychinoiden Struktur der Humin-

---

[1]) Vgl. auch Sestini, C. 1902 I, 182.

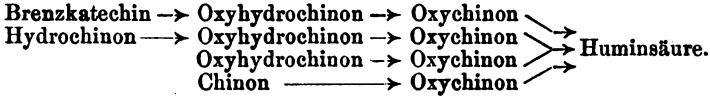
[2]) Brennst.-Ch. 2, 129 (1921).

[3]) Die Reduzierbarkeit der Chinone zu Hydrochinonen kann hier nicht erwartet werden, da das polymere Benzochinon [Stoltzenberg, H. 111, 1 (1920)] ebenfalls nicht reduzierbar ist.

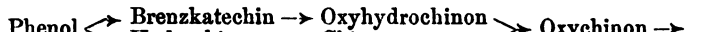
[4]) D. R. P. 81297; Frdl. IV, 127.

Digitized by Google

säuren wird es leicht verständlich, daß alle in dieser Gruppe genannten Phenole die gleiche (bzw. homologe) Huminsäure liefern. Man hätte sich den Verlauf der Oxydation etwa nach dem folgenden Schema vorzustellen; die Bildung der eigentlichen Huminsäure wäre danach als Polymerisation des Oxychinons anzusehen[1]):



Diese Auffassung von dem Reaktionsverlauf wird durch Beobachtungen von Fichter und Ackermann[2]) gestützt, die bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols und der Kresole Chinon und Oxychinon als Zwischenprodukte annehmen, z. B.:



Mit der Auffassung des hier besprochenen Typus von Huminsäuren als polymerisierter Oxychinone stehen später zu besprechende Beobachtungen an Derivaten in gutem Einklang. Dagegen kann über den Grad der Polymerisation noch nichts ausgesagt werden. Daß nur zwei Moleküle des Oxychinons zur Huminsäure zusammentreten, wie früher zur Diskussion gestellt wurde[1]), ist nicht wahrscheinlich; die Betrachtung gleich zu besprechender anderer Typen von Phenol-Huminsäuren, läßt es als richtig erscheinen, höhere Polymerisation anzunehmen.

Die *zweite Gruppe* der Phenol-Huminsäuren entsteht aus *Pyrogallol*, einem *Hexa-oxy-diphenyl* und *Purpurogallin*. Auch hier wurden in zahlreichen Versuchen unter möglichst weit variierten Bedingungen stets Produkte gleicher Zusammensetzung erhalten. Als Summenformel wurde $C_{48}H_{30}O_{25}$ ermittelt, wonach mindestens acht Sechsringe zur Huminsäure zusammengetreten sein müßten. Pur-

[1]) Strukturformeln Brennst.-Ch. 2, 131 (1921).
[2]) Helv. 2, 583 (1919).
[3]) Stoltzenberg, a. a. O.; vgl. auch Brennst.-Ch. 2, 129 (1921).

Digitized by Google

purogallin und ein anscheinend bisher unbekanntes Hexa-oxy-diphenyl wurden als Zwischenprodukte der Huminsäuredarstellung aus Pyrogallol gefunden, auch konnte aus einem Gemisch dieser beiden Verbindungen, wie auch aus dem isolierten Hexa-oxy-diphenyl, die gleiche Huminsäure hergestellt werden, wie aus Pyrogallol. Die intermediäre Entstehung des Hexa-oxy-diphenyls ließe vielleicht vermuten, daß in der Struktur der hier besprochenen Huminsäure neben chinoiden Kernen auch Diphenylkerne eine Rolle spielen; Sicheres kann über die Struktur nicht ausgesagt werden.[1])

Die Huminsäure $(C_{48}H_{30}O_{25})_x$ ist das meines Wissens noch nicht isolierte Produkt, das sich in alkalischer Pyrogallollösung bei Sauerstoffabsorption bildet und der Lösung die charakteristische schwarzbraune Färbung erteilt.

Die *dritte Gruppe* von Phenol-Huminsäuren entsteht aus *Salicylsäure*, *Hydrochinon-carbonsäure* (Gentisinsäure) und auch aus dem *2,4-2',4'-Tetraoxy-diphenyl.* Die Huminsäuren dieser Gruppe zeigen ebenfalls konstante Zusammensetzung, die aber einstweilen nicht in einer Summenformel niedergelegt werden soll, weil bei der Entstehung dieser Huminsäure, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Gruppen, Kohlendioxyd aus dem Ausgangsmaterial abgespalten wird. Daß Salicylsäure und Gentisinsäure in die gleiche Huminsäure verwandelt werden, erscheint selbstverständlich, da Salicylsäure durch Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung in Gentisinsäure übergeht[2]) und demnach letztere als das Zwischenprodukt der Huminsäuredarstellung aus Salicylsäure an-

---

[1]) Aus Pyrogallol entsteht eine Huminsäure $C_{48}H_{30}O_{25}$, während aus dem nahe verwandten Oxyhydrochinon die Huminsäure $(C_6H_4O_3)_x$ erhalten wird, die, wenn $x = 8$, zu $C_{48}H_{32}O_{24}$ zu schreiben wäre und sich also von der Pyrogallol-Huminsäure durch ein Plus von zwei Wasserstoff- und ein Minus von einem Sauerstoffatom unterschiede.

[2]) Frdl. IV, 127.

Digitized by Google

gesehen werden muß. Tatsächlich konnten das Natriumsalz des Gentisinsäure-schwefelsäureesters und freie Gentisinsäure als Zwischenprodukte gefaßt werden.

Auffallend ist die Tatsache, daß aus dem 2,4-2',4'-Tetra-oxy-diphenyl eine ganz andere Huminsäure entsteht, wie aus dem 3,5-3',5'-Tetra-oxy-diphenyl, dessen zugehörige Huminsäure in die anschließende vierte Gruppe zu rechnen ist.

Die *vierte Gruppe*, zu der die Huminsäuren aus *Phenol*, *o-Kresol*, *Resorcin* und *3,5-3',5'-Tetra-oxy-diphenyl* gehören, unterscheidet sich von den drei vorigen dadurch, daß die hier erhaltenen schwarzbraunen Produkte nicht in konstanter Zusammensetzung erhalten werden, sondern je nach ihrer Darstellungsmethode wechselnde Analysenwerte ergeben. In ihren sonstigen Eigenschaften sind sie aber den bisher beschriebenen Phenol-Huminsäuren gleich. Alle Phenol-Huminsäuren können durch Reaktionen und Eigenschaften, außer durch die Elementaranalyse, nicht voneinander unterschieden werden.

Natürliche Huminsäure.

Die natürliche Huminsäure, die zum Vergleich mit den vorstehend beschriebenen künstlichen Produkten verwendet werden sollte, wurde in möglichst reiner Form aus einer Niederlausitzer Braunkohle, sogenannter *Humuskohle*, die bis zu 95 Proz. Huminsäure enthält, gewonnen. Das Aussehen dieser Humuskohle ließ erkennen, daß sie mindestens teilweise aus vermoderten Baumstämmen, also *lignin*reichem Material, entstanden war.

Die Huminsäure wurde in altbekannter Weise isoliert, indem die Humuskohle in Alkali gelöst und aus der Lösung die Huminsäure durch Salzsäure gefällt wurde. Besondere Vorsicht wurde beim Trocknen beobachtet, da auch bei natürlichen Huminsäuren schon eine Temperatur von weniger als 100° hinreicht, um beginnende Zersetzung herbeizuführen.[1])

[1]) Vgl. Brennst.-Ch. 2, 132 (1921).

Digitized by Google

Die bisher mitgeteilten Ergebnisse lassen die am Anfange dieser Abhandlung geforderte Vorbedingung als erfüllbar erscheinen, die möglichst reinen Huminsäuren der Natur nur mit einheitlichen synthetischen Produkten zu vergleichen, um jede Willkür in der Wahl der zum Vergleich herangezogenen Substanzen auszuschließen. Es wurden demgemäß die natürlichen Huminsäuren mit den vorstehend beschriebenen, einheitlichen Huminsäuren aus Kohlehydraten und aus Phenolen verglichen. Dieser Vergleich[1]) lieferte folgendes Ergebnis:

Die äußeren Eigenschaften aller drei Klassen von Huminsäuren sind annähernd die gleichen. Alle Huminsäuren sind schwarzbraune, amorphe Substanzen, unschmelzbar, bei hoher Temperatur unter Funkenregen versprühend. Alle fangen schon bei etwa 80° an, sich zu zersetzen und Kohlendioxyd und Wasser abzuspalten, ohne eine äußerlich sichtbare Veränderung zu erleiden. Alle zeigen in hohem Grade die Fähigkeit zur Adsorption, die von jeher als für Huminsäuren charakteristisch angesehen wurde und sich besonders darin äußert, daß adsorbiertes Ammoniak nur bei starker Einwirkung abgegeben wird, während adsorbierte Säuren leichter abgetrennt werden können.

Geringe *Unterschiede* zwischen den drei Huminsäureklassen zeigen sich jedoch bereits, wenn man ihre Löslichkeiten betrachtet. Die natürlichen und die Phenol-Huminsäuren sind auch in dieser Beziehung einander völlig gleich, aber die Kohlehydrat-Huminsäuren zeigen Abweichungen. So teilen z. B. die Kohlehydrat-Huminsäuren kaum die Neigung der beiden andern Klassen, in Wasser oder Alkohol zu kolloiden Systemen zu dispergieren. In Alkalien sind die Kohlehydrat-Huminsäuren,

[1]) Der sehr eingehend durchgeführte Vergleich kann hier nur in großen Zügen wiedergegeben werden. Über die Einzelheiten vergleiche die Dissertationen von H. Meyer, H. Saenger, E. Herdieckerhoff, K. Wenzel, H. Seiler, H. Pieper, H. Steinhauser, alle Jena 1922.

Digitized by Google

wenn getrocknet, weit schwerer und langsamer löslich als die beiden andern Klassen.

Größere Unterschiede zeigen sich, wenn die Huminsäuren der *Autoxydation* unterworfen werden. Wie von Schrader[1]) beschrieben wurde, nehmen natürliche Huminsäuren, wenn mit Alkalilauge befeuchtet, an der Luft oder in Sauerstoffatmosphäre Sauerstoff auf. Diese Autoxydation wird bei allen Phenol-Huminsäuren ebenfalls beobachtet, nicht aber bei den Kohlehydrat-Huminsäuren.

Ein weiterer erheblicher Unterschied wird erkannt, wenn die drei Klassen der Huminsäuren mit dem *Carbamat* des *Phenylhydrazins* erwärmt werden. Wie von Willstätter[2]) gezeigt, machen Verbindungen mit *chinoiden* Gruppen aus dem Phenylhydrazin-carbamat Stickstoff frei. Diese Reaktion verläuft nicht nur bei den natürlichen, sondern auch bei den Phenol-Huminsäuren positiv[3]), im Gegensatz zu den Kohlehydrat-Huminsäuren, die ohne Einwirkung bleiben.

Die hier genannten Eigenschaften weisen auf eine Sonderstellung der Kohlehydrat-Huminsäuren gegenüber den beiden andern Klassen hin. Dasselbe ergibt sich bis zu einem gewissen Grade bei Betrachtung der prozentischen Zusammensetzung der Huminsäuren:

Natürliche Huminsäure (Grenzwerte) .	C 59,6—60,2	H 3,2—3,4
Huminsäure aus Hydrochinon usw. . . .	„ 58,06	„ 3,26
Huminsäure aus Pyrogallol usw.	„ 56,49	„ 2,44
Huminsäure aus Salicylsäure usw. . . .	„ 57,25	„ 3,02
Huminsäure aus Resorcin (Grenzwerte).	„ 59,0—61,9	„ 2,8—3,5
Kohlehydrat-Huminsäuren	„ 60,42	„ 5,07

Während der Kohlenstoffgehalt keinen prägnanten Unterschied erkennen läßt, zeigt sich ein erheblich höherer

[1]) Brennst.-Ch. 3, 184 (1922).

[2]) B. 43, 2979 (1911).

[3]) Da auch andere Gruppen als die chinoiden, z. B. die Azogruppe, die Abspaltung des Stickstoffs aus dem Phenylhydrazincarbamat herbeiführen können, soll aus diesem Ergebnis noch kein Rückschluß auf die Chinonnatur der natürlichen und Phenol-Huminsäuren gezogen werden.

Digitized by Google

Wasserstoffgehalt der Kohlehydrat-Huminsäuren, als der aller andern Gruppen.

Das Endergebnis des Vergleiches ist, daß *natürliche* und *Phenol*-Huminsäuren in allen Eigenschaften übereinstimmen. Auch hier dürfte es kaum möglich sein, diese beiden Klassen, außer mittels der Elementaranalyse voneinander zu unterscheiden. Die *Kohlehydrat*-Huminsäuren zeigen Abweichungen gegenüber den beiden andern Klassen, denen aber in vielen Eigenschaften auch so starke Ähnlichkeit gegenübersteht, daß die Differenzen kaum rechtfertigen können, allein auf Grund dieser Ergebnisse den Kohlehydrat-Huminsäuren eine Sonderstellung anzuweisen. In den folgenden Mitteilungen soll gezeigt werden, daß sich bei Betrachtung der *Derivate* mit Sicherheit eine Sonderstellung der Kohlehydrat-Huminsäuren ergibt.

Die hier wiedergegebenen Untersuchungen wurden ermöglicht durch eine Beihilfe aus den Mitteln des van't Hoff-Fonds, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Der Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Treptow danke ich herzlich für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.

Versuche.

I. Kohlehydrat-Huminsäuren.

Huminsäure $(C_7H_7O_3)_x$ aus Rohrzucker.

(Bearbeitet von *H. Saenger*.)

Zu einer filtrierten Lösung von 100 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser werden unter guter Kühlung und lebhaftem Rühren mittels Turbine 150 ccm 75prozentige Schwefelsäure so langsam eingetropft, daß die Temperatur des Gemisches 35° nicht übersteigt. Nach Beendigung des Eintragens wird im Wasserbade 3 Stunden auf 65° erwärmt, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß nicht die häufig jetzt erst einsetzende Reaktion die Temperatur

Digitized by Google

über diese Grenze hinauftreibt. Die Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit braun und schließlich beinahe schwarz, ohne sich zu trüben; eine geringe Gasentwicklung ist zu beobachten, in dem entweichenden Gas konnten Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd nachgewiesen werden. Die wieder erkaltete Lösung wird langsam unter ständigem Rühren in etwa 3 Liter Wasser eingegossen, wobei sich die Huminsäure in braunschwarzen Flocken abscheidet, die sich nach einigen Stunden absetzen, so daß die überstehende braune Flüssigkeit abgehebert werden kann. Der schlammige Rückstand wird mit dem etwa dreifachen Volumen Wasser versetzt, wiederum das Absitzen abgewartet, die überstehende Flüssigkeit abgehebert und dieses Dekantieren so oft wiederholt, bis sich in der abgeheberten Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr nachweisen läßt. Dann wird durch gehärtete Filter filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird 3—4 Tage bei höchstens 70° getrocknet, die letzten Reste des Wassers werden durch etwa zweitägiges Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 66° (Methylalkohol) entfernt. Es hinterbleibt eine schwarze, glänzende, spröde Masse von muscheligem Bruch, die beim Pulverisieren ihren Glanz verliert und in feiner Verteilung braunschwarze Farbe zeigt. Ausbeute etwa 3 g.[1])

Die Huminsäure aus Rohrzucker ist geruchlos, amorph, unschmelzbar und versprüht bei hoher Temperatur unter Funkenregen. An der Luft ist sie beständig, direktes Sonnenlicht ruft nach längerer Zeit oberflächliche Gelbfärbung hervor.[2]) Die frisch gefällte, noch feuchte Huminsäure ist in Alkali langsam völlig löslich, sehr langsam in konz. Schwefelsäure; in Wasser oder Alkohol tritt nur langsam geringe Dispersion ein. Von den

[1]) Die Ausbeute kann wesentlich gesteigert werden, wenn bei der Darstellung höhere Temperatur (Kochen) angewandt wird, jedoch wird dann ein etwas zersetztes Präparat erhalten.

[2]) Vgl. Berthelot und André, C. r. 112, 916 (1892).

Digitized by Google

üblichen organischen Lösungsmitteln wird die Huminsäure nicht aufgenommen. Die trockne Säure ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und wird auch von Alkali nur beim Kochen langsam gelöst. Die feuchte Rohrzucker-Huminsäure zeigt starke Adsorptionsfähigkeit vor allem gegen Ammoniak, das, wenn einmal adsorbiert, nicht mehr vollständig entfernt werden kann. Manche Farbstofflösungen werden beim Schütteln mit frisch gefällter Huminsäure entfärbt.

Die Huminsäure zersetzt sich unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd schon bei einer Temperatur von 90° mit merkbarer Geschwindigkeit.[1])

Änderung der Reaktionsdauer, der Schwefelsäuremenge, der Temperatur (soweit sie unter 70° bleibt) oder Verwendung von Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure bedingen keine Änderung in der Zusammensetzung der Rohrzucker-Huminsäure. Es wurden 4 Präparate auf verschiedenen Wegen hergestellt und ergaben Übereinstimmung in den Analysenwerten[2]):

I. 0,2974 g Subst.: 0,6604 g CO_2, 0,1374 g H_2O. — II. 0,2104 g Subst.: 0,4707 g CO_2, 0,0971 g H_2O. — III. 0,2170 g Subst.: 0,4854 g CO_2, 0,0969 g H_2O. — IV. 0,2190 g Subst.: 0,4879 g CO_2, 0,0994 g H_2O.

$C_7H_7O_3$	Ber. C 60,42	H 5,07	
	Gef. „ 60,58, 61,03, 61.02, 60,78	„ 5,17 5,16, 5,00, 5,08.	

Huminsäure $(C_7H_7O_3)_x$ aus Traubenzucker.

Der Traubenzucker zeigt etwas geringere Neigung, in Huminsäure überzugehen, als der Rohrzucker, es ist längere Einwirkung der Schwefelsäure erforderlich: 100 g in 100 ccm Wasser gelöster Traubenzucker werden mit dem doppelten Volum 75prozentiger Schwefelsäure versetzt und nach dem Eintragen mindestens 5 Stunden auf 70° erwärmt, wobei das Verfahren genau der bei Rohrzucker gegebenen Vorschrift folgt. Ausbeute 2 g reiner Huminsäure. Die Traubenzucker-Huminsäure ist in Zu-

[1]) Der Zersetzungsvorgang wurde quantitativ verfolgt.

[2]) Die römischen Ziffern bei den Analysenergebnissen bedeuten jeweils nach variierter Methode unabhängig voneinander dargestellte Präparate. Die hier und im folgenden mitgeteilten Analysenwerte sind nur ein Teil der tatsächlich erhaltenen Resultate.

Digitized by Google

sammensetzung und Eigenschaften mit der aus Rohrzucker erhaltenen identisch.

0,2287 g Subst.: 0,5135 g CO_2, 0,1019 g H_2O.

Ber.	C 60,42	H	5,07
Gef.	„ 61,25	„	4,99.

Huminsäure $(C_7H_7O_3)_x$ aus Milchzucker.

Die Darstellung folgt genau der bei Rohrzucker gegebenen Vorschrift. Aus 100 g Lactose in 100 ccm Wasser, mit 150 ccm 75prozentiger Schwefelsäure 3 Stunden auf 65° erhitzt, wurden 10,5 g reine Huminsäure erhalten. Eigenschaften und Zusammensetzung entsprachen völlig denen der Präparate aus Rohrzucker und Glucose.

0,2536 g Subst.: 0,5633 g CO_2, 0,1132 g H_2O.

Ber.	C 60,42	H	5,07
Gef.	„ 60,56	„	5,00.

Huminsäure aus Cellulose.

5 g in kleine Stücke zerschnittenes Filtrierpapier werden mit allmählich in kleinen Portionen zugegebener konz. Schwefelsäure bis zum Eintritt völliger Lösung verrieben. Dann wird die hellbraune Flüssigkeit langsam bis auf 70° erwärmt und etwa 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten, bis die Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd fast aufgehört hat. Man läßt 5 Stunden stehen und fällt die Huminsäure mit wenig Wasser unter Vermeidung erheblicher Erhitzung aus. Beim Verdünnen der Schwefelsäure auf weniger wie 30 Proz. tritt Dispersion der Huminsäure ein, deshalb muß die 30prozentige Suspension filtriert und der noch schwefelsäurehaltige Rückstand bei 70° getrocknet werden, wobei beginnende Zersetzung unvermeidlich ist. Dann erst kann bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen werden, da die einmal getrocknete Huminsäure nicht mehr dispergiert. Ausbeute etwa 1 g. Die Eigenschaften entsprechen denen der Rohrzucker-Huminsäure.

Gef. C 64,89 H 4,88.

II. Phenol-Huminsäuren konstanter Zusammensetzung.

Huminsäure $(C_6H_4O_3)_x$ aus Oxyhydrochinon.

(Bearbeitet von *K. Wenzel.*)

Oxyhydrochinon wird in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff, Kaliumpersulfat oder Wasserstoffsuper-

Digitized by Google

oxyd in Huminsäure übergeführt. Luftsauerstoff wirkt nur verhältnismäßig langsam ein. Die Verwendung von Kaliumpersulfat hat den Nachteil, daß im Reaktionsgemisch große Mengen von Kaliumsulfat entstehen.

12 g reines Oxyhydrochinon und 20 g Ätznatron werden in 200 ccm Wasser gelöst und durch 120 g 3prozentiges Wasserstoffsuperoxyd unter dauerndem Umschütteln portionsweise so langsam oxydiert, daß die Temperatur nicht erheblich ansteigt. Die erhaltene tief schwarzbraune Lösung wird langsam unter Rühren in überschüssige Salzsäure von 20 Proz. eingegossen. Der reichlich ausfallende flockige Niederschlag von Huminsäure wird nach 5stündigem Stehen dekantiert, der Bodensatz durch ein gehärtetes Filter filtriert und mit reinem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat frei von Salzsäure ist. Gegen Schluß des Auswaschens treten Verluste dadurch ein, daß die Huminsäure beginnt im Wasser zu dispergieren. Die reine Huminsäure wird bei 65° getrocknet und fein zerrieben. Ausbeute 2 g.

Es wurden 4 Präparate unabhängig voneinander dargestellt, teils mit Kaliumpersulfat (I), teils mit Wasserstoffsuperoxyd (II) als Oxydationsmittel. Die Zusammensetzung aller Präparate war übereinstimmend, z. B.:

I. 0,1650 g Subst.: 0,3514 g CO_2, 0,0459 g H_2O. — II. 0,1984 g Subst.: 0,4234 g CO_2, 0,0567 g H_2O.

$C_6H_4O_3$	Ber. C 58,06	H 3,25	
	Gef. „ 58,10, 58,22	„ 3,11, 3,20.	

Statt des freien Oxyhydrochinons kann zur Darstellung der Huminsäure auch unmittelbar das Triacetat verwendet werden, das während der Oxydation gleichzeitig verseift wird. Als Oxydationsmittel muß in diesem Falle Kaliumpersulfat verwendet werden, da Wasserstoffsuperoxyd nicht energisch genug einwirkt:

25 g Oxyhydrochinon-Triacetat werden in einer Lösung von 36 g Natriumhydroxyd in 400 ccm Wasser aufgeschlämmt und durch allmähliches Eintragen von 27 g Kaliumpersulfat[1]) unter Umschütteln

[1]) Das zur Oxydation verwendete Kaliumpersulfat muß völlig rein, insbesondere frei von Ammoniumpersulfat sein, da sonst das in Freiheit gesetzte Ammoniak von der Huminsäure bei der Ausfällung adsorbiert wird.

Digitized by Google

in oben beschriebener Art oxydiert. Dann läßt man 2 Stunden stehen, filtriert und gießt in überschüssige verdünnte Salzsäure. Die ausfallende Huminsäure wird wie oben isoliert und getrocknet. Ausbeute 1 g.

0,1996 g Subst.: 0,4262 g CO_2, 0,0571 g H_2O.

$C_6H_4O_3$	Ber. C 58,06	H 3,25
	Gef. „ 58,25	„ 3,20.

Huminsäure $(C_7H_6O_3)_x$ aus Toluhydrochinon.

In einer etwa 7 prozentigen Lösung von 7 Mol Natriumcarbonat wird 1 Mol Toluhydrochinon gelöst und die rotbraune Flüssigkeit mit 3 Mol Kaliumpersulfat portionsweise oxydiert, wobei die Temperatur 40° nicht übersteigen soll. Nach beendeter Oxydation läßt man über Nacht stehen, filtriert und gießt langsam in überschüssige verdünnte Salzsäure. Weiterbehandlung der ausgefallenen Huminsäure nach der üblichen Methode.

Es wurden 4 Präparate unabhängig voneinander hergestellt, ihre Zusammensetzung erwies sich als konstant, z. B.:

0,1662 g Subst.: 0,3707 g CO_2, 0,0606 g H_2O.

$C_7H_6O_3$	Ber. C 60,86	H 4,38
	Gef. „ 60,85	„ 4,08.

Huminsäure $(C_{48}H_{30}O_{25})_x$ aus Pyrogallol.

20 g Pyrogallol werden in wenig Wasser gelöst und in eine Lösung von 160 g krystallisierter Soda in 700 ccm Wasser eingegossen. Unter dauerndem Rühren werden dann allmählich 52 g feingepulvertes Kaliumpersulfat eingetragen, wobei die Temperatur des Gemisches 35—40° nicht übersteigen darf. Die Oxydation nimmt etwa 5 Stunden in Anspruch, die Farbe der Lösung geht dabei von hellgelb über braun in tiefes schwarzbraun über. Man läßt mindestens 3 Stunden stehen, filtriert von etwa ausgeschiedenem Kaliumsulfat und einem unlöslichen schwarzen Rückstand ab und gießt das Filtrat langsam in überschüssige verdünnte Salzsäure von 20 Proz. Dann läßt man wiederum stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, hebert die überstehende rötliche Flüssigkeit ab, gießt den Rest durch gehärtete Filter und wäscht

Digitized by Google

so lange mit 1prozentiger Salzsäure aus, bis im Filtrat keine Sulfationen mehr nachgewiesen werden können. Nun wird der Niederschlag über Phosphorpentoxyd getrocknet, sorgfältig zerrieben, jetzt mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, wiederum getrocknet und pulverisiert. Die letzten Reste der Feuchtigkeit werden im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 66° (Methylalkohol) entfernt.[1]) Ausbeute 2,5 g reiner Huminsäure.

Die Huminsäure kann in Alkohol gelöst und daraus durch Äther ausgefällt werden, ihre Zusammensetzung wird jedoch dadurch nicht geändert.

Die Darstellung der Pyrogallol-Huminsäuren wurde zehnmal durchgeführt, wobei die Konzentrationen, das Oxydationsmittel, die Methode des Trocknens usw. weitgehend variiert wurden. Alle 10 Präparate ergaben übereinstimmende Zusammensetzung. Nur die Analysen mit dem höchsten und dem niedrigsten erhaltenen Kohlenstoffwert sollen hier angeführt werden:

I. 0,2356 g Subst.: 0,4928 g CO_2, 0,0642 g H_2O. — II. 0,1720 g Subst.: 0,3625 g CO_2, 0,0445 g H_2O.

$C_{48}H_{30}O_{25}$	Ber. C 57,25		H 3,00
	Gef. „ 57,06, 57,50		„ 3,05, 2,90.

Huminsäure $(C_{48}H_{30}O_{25})_x$ aus Hexa-oxy-diphenyl und Purpurogallin.

Wird die soeben beschriebene Methode der Huminsäure-Darstellung aus Pyrogallol dahin modifiziert, daß das Pyrogallol in Gegenwart einer so geringen Menge Soda oxydiert wird, daß die bei der Zersetzung des Kaliumpersulfats freiwerdende Schwefelsäure zur Neutralisation hinreicht, so fällt die Huminsäure bei Beendigung der Oxydation von selbst aus, ist aber durch gelbe, ätherlösliche Produkte verunreinigt; das gleiche Resultat wird erhalten, wenn die Oxydation mit ungenügenden Mengen

[1]) Das Verfahren, erst mit Salzsäure schwefelsäurefrei zu waschen, dann zu trocknen und jetzt erst chlorfrei zu waschen, empfiehlt sich stets dann, wenn die Huminsäure Neigung zeigt, in Wasser als Waschmittel kolloid in Lösung zu gehen. Die einmal getrocknete Huminsäure hat diese Neigung immer nur in weit geringerem Maße.

Digitized by Google

Persulfat durchgeführt wird: 10 g Pyrogallol in einer Lösung von 50 g krystallisierter Soda werden mit 13 g Kaliumpersulfat bei einer Temperatur von 20° oxydiert, mit Salzsäure angesäuert und das Gemisch mindestens fünfmal mit Äther ausgezogen. Die tiefrote ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert, es hinterbleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbbraunen Krystallmasse erstarrt. Man verreibt diese mit ganz wenig Wasser, um unverändertes Pyrogallol zu entfernen, saugt ab und trocknet. Die Masse besteht aus einem in Wasser leichter löslichen Anteil, der nach mehrfachem Umkrystallisieren als ein *Hexa-oxy-diphenyl* bisher unbekannter Konstitution vom Schmelzpunkt 230° identifiziert werden konnte:

0,1628 g Subst.: 0,3434 g CO_2, 0,0554 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_6$	Ber.	C 57,59	H 4,03
	Gef.	„ 57,55	„ 3,81.

Der in Wasser schwerer lösliche Anteil der Masse konnte nicht ganz rein erhalten werden, ist aber mit ziemlicher Sicherheit als *Purpurogallin* anzusprechen dessen charakteristische Eigenschaften er zeigt; er löst sich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter, in stark verdünntem Alkali mit tiefblauer Farbe.

Daß Hexa-oxy-diphenyl und Purpurogallin Zwischenprodukte bei der Oxydation des Pyrogallols zur Huminsäure sind, wird durch folgenden Versuch wahrscheinlich gemacht: 5 g des Gemisches beider Verbindungen werden in einer wäßrigen Lösung von 25 g krystallisierter Soda gelöst und mit 6,5 g Kaliumpersulfat in gewohnter Weise oxydiert. Die beim Ansäuern ausfallende Huminsäure wird wie üblich weiterbehandelt, sie ist mit der aus Pyrogallol erhaltenen identisch.

0,1804 g Subst.: 0,3790 g CO_2, 0,0487 g H_2O.

$C_{48}H_{30}O_{25}$	Ber.	C 57,25	H 3,00
	Gef.	„ 57,31	„ 3,02.

Auch das reine Hexa-oxy-diphenyl geht in die gleiche Huminsäure über,

Digitized by Google

Versuche der Huminsäuredarstellung aus Phloroglucin.

Weder in Natronlauge, noch in Sodalösung läßt sich Phloroglucin zu Huminsäure oxydieren. Wird Ammoniak als Lösungsmittel verwendet, so entsteht unter Einwirkung von Persulfat in reichlicher Menge ein huminsäureartiger Körper, wie bereits von Hlasiwetz[1]) beobachtet. Die Huminsäure zeigt schwankende Zusammensetzung. Wird Phloroglucin mit Sodalösung und Kaliumpersulfat im Bombenrohr 10 Stunden auf 120° erhitzt, so entsteht ebenfalls eine Huminsäure, die aber in Anbetracht der hohen Reaktionstemperatur nicht unzersetzt sein kann.

Phloroglucin-triacetat und Phloroglucin-diäthyläther konnten nicht zu Huminsäure oxydiert werden. Phloroglucin-mono-carbonsäure lieferte unter den üblichen Bedingungen kleine Mengen von Huminsäure, wenn das Ausgangsmaterial nach Benedikt und Julius[2]) durch Erhitzen von Phloroglucin mit wäßrigem Kaliumbicarbonat im Bombenrohr dargestellt war. Wurde die Phloroglucinmonocarbonsäure jedoch nach Albrecht[3]) bei niedrigerer Temperatur hergestellt, so lieferte sie keine Huminsäure. Es muß angenommen werden, daß die erstgenannte Phloroglucin-carbonsäure eine bisher unbekannte, Huminsäure liefernde Verunreinigung enthält.[4])

Versuch zum Nachweis der Kohlendioxyd-Abspaltung bei der Huminsäurebildung.

Daß bei der Oxydation der bisher genannten Phenole zu Huminsäuren kein Kohlendioxyd abgespalten wird, wurde folgendermaßen nachgewiesen: Hydrochinon wurde in carbonatfreier Kalilauge gelöst und mit Kaliumpersulfat oxydiert. Das Reaktionsgemisch wurde in ein geschlossenes Gefäß gebracht, das mit einer Salzsäure-gefüllten Meßröhre verbunden war und dann angesäuert. Es konnte keinerlei Gasentwicklung beobachtet werden.

Huminsäure aus Salicylsäure.

(Bearbeitet von *H. Seiler.*)

1. *Oxydation mit Kaliumpersulfat.* 30 g Salicylsäure werden in 750 ccm 30prozentiger Sodalösung mit 210 g

[1]) A. 119, 211 (1861).

[2]) M. 5, 177 (1884).

[3]) Beilstein, III. Aufl. Bd. II, 1918.

[4]) Es handelt sich hierbei nicht um das oft als Verunreinigung auftretende *Diresorcin.*

Digitized by Google

Kaliumpersulfat portionsweise unter Umschütteln oxydiert, wobei das Gemisch auf 40—50° gehalten wird. Nach beendeter Oxydation läßt man 24 Stunden stehen und filtriert dann in überschüssige verdünnte Salzsäure ein, wobei sich braune Flocken in reichlicher Menge abscheiden, bestehend aus dem Estersalz der Hydrochinoncarbonsäure mit Schwefelsäure. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden kräftig gekocht, um das Estersalz zu spalten und unveränderte Salicylsäure mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Die nunmehr tiefschwarze Lösung wird nach dem Erkalten mit fester Soda stark alkalisch gemacht und danach mit 30 g Kaliumpersulfat weiter oxydiert, wobei wiederum auf 40—50° gehalten wird. Nach Erkalten wird in überschüssige verdünnte Salzsäure einfiltriert und nunmehr die Huminsäure nach üblichen Verfahren isoliert und getrocknet. Ausbeute 40—50 Proz. der angewandten Salicylsäuremenge.

Es wurden 4 Präparate unabhängig voneinander hergestellt, deren Zusammensetzung übereinstimmte, z. B.:

I. 0,2965 g Subst.: 0,6148 g CO_2, 0,0660 g H_2O. — II. 0,3166 g Subst.: 0,6559 g CO_2, 0,0704 g H_2O.

Gef. C 56,57, 56,52 H 2,49, 2,49.

2. *Anodische Oxydation.* 3 g Salicylsäure werden in 130 ccm 30prozentiger Sodalösung gelöst und in eine als Anode dienende Platinschale von 150 ccm Inhalt gegeben. Als Kathode dient ein Kohlenstab in einer Tonzelle als Diaphragma, die mit der gleichen Lösung beschickt wird. Es wird 7 Stunden bei 0,06 Amp./cm² elektrolysiert. Hierbei treten an der Kathode stechend riechende Dämpfe auf, vermutlich Ameisensäure und deren Homologe enthaltend (entsprechend den Beobachtungen von Fichter und Ackermann.[1]) Die tiefschwarze Lösung wird von entstandenen dunklen Häuten abfiltriert und wie üblich auf Huminsäure verarbeitet. Ausbeute bis zu 50 Proz. der angewandten Salicylsäure.

[1]) Helv. 2, 583 (1919).

Digitized by Google

Zwei Präparate ergaben Übereinstimmung der Analysenwerte mit den oben beschriebenen Salicylsäure-Huminsäuren, z. B.:

0,2810 g Subst.: 0,5813 g CO_2, 0,0648 g H_2O.
Gef. C 56,44 H 2,58.

Huminsäure aus Gentisinsäure.

1. *Oxydation mit Kaliumpersulfat.* 10 g Gentisinsäure in 500 ccm 30prozentiger Sodalösung werden mit 40 g Kaliumpersulfat in üblicher Weise bei 40—50° oxydiert, nach Beendigung der Reaktion noch 3—4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, schließlich die Huminsäure wie in den andern Fällen isoliert und getrocknet. Ausbeute 40—60 Proz. der angewandten Gentisinsäure.

5 Präparate wurden unter wechselnden Bedingungen hergestellt und wiesen in den Analysenwerten unter sich und mit den aus Salicylsäure erhaltenen Huminsäuren Übereinstimmung auf. Analysen 1.

2. *Oxydation mit Luftsauerstoff.* 5 g Gentisinsäure in 200 ccm 30prozentiger Sodalösung werden 10 Tage an der Luft stehen gelassen, dann filtriert und weiterbehandelt, wie oben. Die Ausbeute ist sehr gering. Analyse 2.

3. *Anodische Oxydation.* 5 g Gentisinsäure in 130 ccm 30prozentiger Sodalösung bei einer Stromdichte von 0,05 Amp./cm² 6 ½ Stunden elektrolysiert. Apparatur und Weiterverarbeitung wie oben. Ausbeute 65 Proz. der angewandten Gentisinsäuremenge. Analyse 3.

1. I. 0,2744 g Subst.: 0,5670 g CO_2, 0,0630 g H_2O. — II. 0,3762 g Subst.: 0,7773 g CO_2, 0,0836 g H_2O. — 2. 0,2621 g Subst.: 0,5421 g CO_2, 0,0597 g H_2O. — 3. 0,2761 g Subst.: 0,5719 g CO_2, 0,0617 g H_2O.

Gef. C 56,37, 56,37 56,42, 56,51 H 2,57, 2,49, 2,55, 2,50.

Huminsäure aus 2,4-2′,4′-Tetroxy-diphenyl.

Das verwendete Diresorcin wurde durch Verschmelzen von *p-Diphenol-disulfosäure* mit Kaliumhydroxyd[1]) hergestellt.

1. *Oxydation mit Kaliumpersulfat.* 10 g Diresorcin,

[1]) D. R. P. 90341 (F. 8844); Frdl. IV, 230 (1894/97).

Digitized by Google

in 500 ccm 30prozentiger Sodalösung gelöst, werden mit 40 g Kaliumpersulfat langsam oxydiert, wobei im Gegensatz zu andern Huminsäuredarstellungen gelinde erwärmt werden muß, um die Temperatur von etwa 40° einhalten zu können. Im übrigen ist die Darstellung den bisher beschriebenen Verfahren analog. Ausbeute 60 Proz. des Ausgangsmaterials. Es wurden 2 Präparate hergestellt, deren Zusammensetzung unter sich und mit der der Huminsäure aus Salicylsäure und Gentisinsäure übereinstimmte. Analysen 1.

2. *Anodische Oxydation.* 2 g Diresorcin in 120 ccm 30prozentiger Sodalösung werden in der oben beschriebenen Apparatur 7 Stunden mit einer Stromdichte von 0,06 Amp./cm² anodisch oxydiert. Isolierung und Reinigung der Huminsäure wie oben. Ausbeute 65 Proz. des angewandten Diresorcins. 2 Präparate, deren Zusammensetzung mit den auf anderen Wegen erhaltenen Huminsäuren übereinstimmte. Analyse 2.

1. I. 0,2842 g Subst.: 0,5886 g CO_2, 0,0656 g H_2O. — II. 0,2873 g Subst.: 0,5900 g CO_2, 0,0655 g H_2O. — 2. 0,2994 g Subst.: 0,6203 g CO_2, 0,0689 g H_2O.

Gef. C 56,50, 56,02, 56,52 H 2,58, 2,55, 2,58.

Die Bildung der Huminsäure aus Salicylsäure, Gentisinsäure und 2,4-2′,4′-Tetra-oxy-diphenyl geht unter Abspaltung von Kohlendioxyd vor sich. Dies wurde nachgewiesen, indem die Oxydation in carbonatfreier Natronlauge unter Luftabschluß vorgenommen wurde. Beim Ansäuern wurde Kohlendioxyd freigemacht, das in einen Kaliapparat gesaugt und dort gewogen wurde. Die gefundenen Kohlendioxydmengen standen in keinem rationellen Verhältnis zur angewandten Substanz.

III. Phenol-Huminsäuren wechselnder Zusammensetzung.

Huminsäure aus Phenol.

(Bearbeitet von *H. Pieper.*)

Die Zusammensetzung der aus Phenol bei der Oxydation mittels Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung er-

Digitized by Google

hältlichen Huminsäuren ändert sich mit der Konzentration des angewandten Alkalis und der Temperatur:

1. 5 g Phenol und 34 g Ätznatron werden in 570 ccm Wasser gelöst und mit 44 g Kaliumpersulfat wie üblich oxydiert. Ausbeute bis zu 2,5 g Huminsäure. Zusammensetzung C 58,09, H 3,41.

2. 5 g Phenol und 17 g Ätznatron, durch 44 g Kaliumpersulfat oxydiert. Zusammensetzung der Huminsäure C 60,38, H 3,21.

3. 5 g Phenol in 30 prozentiger Natronlauge mit 44 g Persulfat bei 60—70° oxydiert. Zusammensetzung der Huminsäure C 65,95, H 4,07.[1])

Huminsäure aus o-Kresol.

o-Kresol wird unter denselben Bedingungen wie Phenol in Huminsäure verwandelt; auch hier schwankt die Zusammensetzung des Produktes mit der Konzentration der Lauge und der Reaktionstemperatur. Ausbeute 35—50 Proz. des angewandten Kresols.

Huminsäure aus Resorcin.

(Bearbeitet von *H. Seiler.*)

1. *Oxydation mit Kaliumpersulfat in Sodalösung.* 20 g Resorcin in 750 ccm 30 prozentiger Sodalösung werden mit 120 g Kaliumpersulfat in üblicher Weise oxydiert, nach Beendigung des Eintragens wird das Gemisch noch 3—4 Stunden auf 40—45° gehalten. Isolierung und Reinigung der Huminsäure wie üblich. Ausbeute etwa 30 Proz.

Es wurden 11 Präparate bei wechselnder Konzentration der Sodalösung und wechselnder Temperatur dargestellt. Die Analysenergebnisse schwankten zwischen C 59,00—61,16, H 2,84—3,52.

2. *Oxydation mit Kaliumpersulfat in Natronlauge.* 10 g Resorcin werden in 500 ccm 25 prozentiger Natronlauge durch 50 g Kaliumpersulfat oxydiert. Ausbeute etwa 1 g Huminsäure. 2 Präparate, deren Zusammensetzung C 61,16, 61,93, H 3,28, 3,67.

3. *Oxydation mit Kaliumpersulfat in Ammoniaklösung.* 10 g Resorcin wurden in 500 ccm 18 prozentiger Ammoniaklösung durch 50 g Kaliumpersulfat oxydiert. Die so erhaltene Huminsäure (C 60,21, H 3,28, N 3,40) hält Teile des Ammoniaks sehr fest in anscheinend adsorptiver Bindung. Ausbeute bis zu 7,5 g Huminsäure.

4. *Anodische Oxydation.* 3 g Resorcin in 130 ccm 30 pro-

---

[1]) Die hier wiedergegebenen Beispiele sind aus 9 unabhängig voneinander hergestellten Präparaten ausgewählt, wobei 1. den niedrigsten und 3. den höchsten gefundenen Kohlenstoffgehalt aufweist.

Digitized by Google

zentiger Sodalösung werden in beschriebener Art 8 Stunden bei 0,05 Amp./cm² elektrolysiert. Der anodische Sauerstoff wird restlos verbraucht, aus der Lösung entweicht nur Kohlendioxyd. Ausbeute an Huminsäure bis zu 60 Proz. des angewandten Resorcins. Es wurden 3 Präparate hergestellt, deren Zusammensetzung schwankte: C 59,73—61,01, H 3,05—3,23.

Huminsäure aus 3,5-3′,5′-Tetra-oxy-diphenyl.

Nach dem Verfahren von Barth und Schreder[1]) hergestelltes Diresorcin (2 g) wird in 100 ccm 30 prozentiger Sodalösung gelöst und mit 8 g Kaliumpersulfat oxydiert. Zusammensetzung der gewonnenen Huminsäure z. B. C 59,86, H 3,14.

Eigenschaften der Phenol-Huminsäuren.

Alle bisher beschriebenen Phenol-Huminsäuren sind in ihren Eigenschaften unter sich so ähnlich, daß es kein Mittel gibt, sie voneinander zu unterscheiden, es sei denn die Elementaranalyse. Alle Phenol-Huminsäuren backen beim Trocknen zu schwarzen, glänzenden Stücken zusammen, die muscheligen Bruch zeigen. In trockenem Zustand verrieben sind sie braunschwarze, amorphe Pulver, unschmelzbar, aber bei hoher Temperatur unter Funkenregen versprühend. Sie lösen sich in Alkali mit tiefbrauner Farbe von großer Intensität und werden aus den alkalischen Lösungen beim Ansäuern mit Salzsäure unverändert in Flocken abgeschieden. In Wasser oder Alkohol können die frisch gefällten, noch feuchten Huminsäuren leicht, die trockenen etwas schwerer zu kolloiden Systemen dispergiert werden, die durch viele Elektrolyte ausflockbar sind. Die alkoholische Dispersion wird auch durch Ätherzusatz ausgefällt. Phenol, Aceton, Eisessig oder Methylalkohol vermögen gelegentlich zu lösen; diese Löslichkeit tritt bei feuchten Präparaten häufiger wie bei trocknen auf und scheint vom Verteilungsgrad der Huminsäuren abzuhängen. Bei den Huminsäuren unkonstanter Zusammensetzung (aus Phenol, Resorcin usw.)

[1]) B. 12, 503 (1879).

Digitized by Google

wird sie anscheinend häufiger beobachtet als bei solchen konstanter Zusammensetzung. In Äther, Ligroin, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol sind sämtliche Phenol-Huminsäuren unlöslich; von heißem Anilin werden sehr geringe Mengen unter Zersetzung aufgenommen.

Sämtliche Phenol-Huminsäuren werden von starker Salpetersäure mit rotbrauner Farbe gelöst, bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser fallen rotbraune Flocken aus. Chlorgas führt die Huminsäuren in gelbe, Brom in braune Produkte über. Bromlauge baut unter Abscheidung von Tetrabromkohlenstoff und Bromoform ab. Alkalische Permanganatlösung wird durch Huminsäurelösungen entfärbt. Beim Erwärmen der Phenol-Huminsäuren mit Phenylhydrazin-carbamat auf etwa 100° wird aus letzterem Stickstoff freigemacht. Alle Phenol-Huminsäuren nehmen nach Befeuchten mit Natronlauge aus der Luft Sauerstoff auf.

Die Fähigkeit, adsorptive Bindungen einzugehen, ist für die Phenol-Huminsäuren charakteristisch. Wasser wird aus der Luft angezogen und ohne äußere Veränderung der Huminsäuren adsorptiv gebunden. Die stärkste Adsorptionsfähigkeit tritt gegenüber Ammoniak in Erscheinung; werden ammoniakhaltige Huminsäurelösungen durch Mineralsäure gefällt, so bindet die ausfallende Huminsäure stets sehr erhebliche, aber wechselnde Mengen von Ammoniak, die durch Auswaschen mit Säure nicht entfernt werden können, selbst nicht in der Wärme. Von konzentrierter Schwefelsäure werden die Phenol-Huminsäuren zwar langsam, aber in reichlicher Menge gelöst, aus der beinahe schwarzen Lösung wird durch Wasserzusatz eine Adsorptionsverbindung Huminsäure-Schwefelsäure von wechselnder Zusammensetzung ausgefällt.

IV. Natürliche Huminsäure.

Rohe Niederlausitzer Humuskohle wird mehrere Tage lang bei 70° getrocknet, dann zerrieben und gesiebt und das Kohlepulver zur Entfernung von Bitumen im Soxhlet-

Digitized by Google

apparat so lange mit heißem Benzol extrahiert, bis die Flüssigkeit farblos abläuft, was mindestens 6 Stunden beansprucht, dann wiederum bei 70° getrocknet. Von der so vorbereiteten Kohle werden 125 g in einer Lösung von 40 g Natriumhydroxyd in $2^1/_2$ Liter Wasser gelöst und die Lösung mehrere Stunden kräftig geschüttelt. Nun läßt man 12 Stunden absitzen, gießt von dem Schlamm durch Filter ab, verdünnt nochmals mit etwa 2 Liter Wasser und säuert langsam mit Salzsäure an; allzu starke Schaumbildung wird hierbei durch einige Tropfen Äther hintangehalten. Die Huminsäure flockt langsam mit brauner Farbe aus. Man läßt 3 Tage ruhig stehen, hebert die Flüssigkeit vom Niederschlag ab, rührt diesen wieder mit viel Wasser kräftig durch und wiederholt diese Operation nach 3 Tagen abermals.

Nun wird durch gehärtete Filter filtriert und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist. Hierbei treten gegen Ende des Auswaschens starke Verluste durch Dispersion ein; diese kann man vermindern, wenn man den Niederschlag nach zweimaligem Auswaschen trocknet, dann erst die trockene Huminsäure salzsäurefrei wäscht und wiederum trocknet. Das Trocknen muß zuerst unter häufigem Zerreiben etwa 14 Tage bei 70° im Trockenschrank erfolgen und dann 4—6 Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 66° (Methylalkohol) fortgesetzt werden, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist. Insgesamt dauert die Isolierung der Huminsäure ungefähr 6 Wochen.

Ausbeute etwa 45 Proz. der verwendeten Kohle. Die Ausbeute kann bedeutend erhöht werden, wenn der beim Lösen der Kohle verbleibende Schlamm noch mehrmals mit Lauge ausgezogen wird; die aus diesen Lösungen ausgefällte Huminsäure enthält jedoch wesentlich mehr Aschenbestandteile als die erste Fraktion.

Die isolierte natürliche Huminsäure ist ein dunkelbraunes bis schwarzes, amorphes Pulver, dessen Zusammensetzung bei verschiedenen Präparaten variiert:

Digitized by Google

C 59,6—60,2, H 3,2—3,4, N 1,7—2,0, S 1,2—1,9, Asche 1,4—2,4 Proz.[1])

Eine der so erhaltenen Huminsäuren (N 1,9 Proz.) wurde in starker Natronlauge gelöst, filtriert und 12 Stunden unter vermindertem Druck bei 70° Badtemperatur im Sieden gehalten, dann wie vorstehend beschrieben ausgefällt und getrocknet. Die so umgefällte Huminsäure zeigte die Zusammensetzung C 60,7, H 3,5, N 1,5, S 2,0, Asche 1,0. Es bestätigt sich also die Erfahrung Detmers[2]), daß mit dieser Methode der Gehalt der Huminsäure an Stickstoff zwar vermindert, aber nicht ganz entfernt werden kann.

Die Eigenschaften der natürlichen Huminsäure sind genau dieselben, wie sie für Phenol-Huminsäuren beschrieben wurden.

---

[1]) Das hier wiedergegebene Resultat zeigt erhebliche Differenzen gegenüber den meisten, durch frühere Autoren bekanntgegebenen Analysen natürlicher Huminsäuren (vgl. Odén, a. a. O., S. 100). Diese Abweichung ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß früher nicht beachtet wurde, daß Huminsäuren beim Trocknen bei 100° schon recht erhebliche Zersetzungen erleiden. Auch ist fraglich, ob bekannt war, wie langes Trocknen erforderlich ist, um Gewichtskonstanz zu erreichen.

[2]) L. V. St. **14**, 248 (1871).

Digitized by Google

V. Einwirkung von Salpetersäure auf Huminsäuren;

von *Wilhelm Eller*, *Harry Meyer* und *Hans Saenger*.

In der voranstehenden Mitteilung über Huminsäuren konnte gezeigt werden, daß die *Phenol*-Huminsäuren restlose Analogie mit den *natürlichen* aufweisen, während sich die *Kohlehydrat*-Huminsäuren in mehreren Punkten von den beiden andern Klassen unterscheiden. Es wurde dort die Forderung aufgestellt, daß diejenigen Huminsäuren, welche in allen Eigenschaften übereinstimmen, diese Übereinstimmung auch in ihren *Derivaten* beibehalten müssen, falls der äußeren Ähnlichkeit auch eine Analogie des strukturellen Aufbaus entspricht. Demgemäß wurden Derivate der drei Klassen von Huminsäuren hergestellt und eingehend verglichen.

Da alle Huminsäuren sehr reaktionsträge Substanzen sind, kommen nur wenige Umsetzungen in Betracht, die zur Gewinnung definierter Derivate führen können. Hier steht an erster Stelle die Einwirkung von *Salpetersäure*, deren lebhafte Reaktion mit Huminsäuren schon oft zur Untersuchung gereizt hat.

Die meisten Autoren, die sich bisher mit dieser Reaktion beschäftigt haben[1]), gelangten nicht zu exakt definierten Resultaten, weil sie nicht von einheitlichen Ausgangsmaterialien ausgingen und weil wegen Anwendung zu hoher Temperaturen zersetzte Reaktionsprodukte erhalten wurden. Ein sicheres Ergebnis scheint von Tropsch und Schellenberg[2]) erzielt worden zu sein, die bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf natürliche Huminsäuren ein Nitrophenol nach Art des *Hexanitro-diresorcins* erhalten haben.

[1]) Literaturnachweise bei Schellenberg, Brennst.-Ch. 2, 384 (1921).

[2]) Brennst.-Ch. 2, 218 (1921).

Digitized by Google

Unsere Untersuchung ging aus von dem Studium der Nitrierung einheitlicher Phenol-Huminsäuren, wobei als Ausgangsmaterial die am bequemsten zugängliche Huminsäure aus *Hydrochinon* diente.

Phenol-Huminsäuren und Salpetersäure.

Gemäß der Anschauung von der Oxychinonnatur der Phenol-Huminsäuren war von vornherein zu erwarten, daß die Einwirkung der Salpetersäure nicht nur nitrierend, sondern auch oxydativ abbauend vor sich gehen werde. Es gelingt aber bei Anwendung kalter *konzentrierter* Salpetersäure, den Prozeß überwiegend in Richtung der Nitrierung zu leiten. Man erhält aus variierten Versuchen eine stets konstant zusammengesetzte Nitroverbindung von der Formel $(C_{12}H_7O_8N)_x$, es ist also in je zwei Einheiten $C_6H_4O_3$ der synthetischen Huminsäure $C_6H_4O_3)_x$ *eine* Nitrogruppe eingetreten. Die Reaktion kann formuliert werden:

$$(C_{12}H_8O_6)_x + xHNO_3 = (C_{12}H_7O_6.NO_2)_x + xH_2O.$$

Molekulargewichtsbestimmungen sind mit zu großer Unsicherheit behaftet, als daß aus ihnen Schlüsse über den Zahlenwert von x gezogen werden dürften.

Das hier beschriebene Produkt wäre vielleicht als *Semi-nitro-huminsäure* zu bezeichnen.

Wird zur Einwirkung auf die Phenol-Huminsäure *verdünnte* Salpetersäure verwendet, so tritt die Oxydationswirkung in den Vordergrund, die zum Abbau eines großen Teiles der Huminsäure führt. Immerhin konnte in kleiner Menge eine gelbe, amorphe Substanz isoliert werden, die in ihren Eigenschaften mit der Semi-nitro-huminsäure Ähnlichkeit hatte, dieser gegenüber aber eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes aufwies, also vermutlich Produkt einer gleichzeitigen Nitrierung und Oxydation darstellt und deshalb *Oxy-nitro-huminsäure* genannt wurde. Die Oxy-nitro-huminsäure wird aus variierten Versuchen nicht in konstanter Zusammensetzung erhalten.

Digitized by Google

Natürliche Huminsäuren und Salpetersäure.

Frühere Autoren[1]) hatten die Lösung von natürlicher Huminsäure in Salpetersäure mit Wasser verdünnt und das dann ausfallende Produkt als „Nitro-huminsäure" angesprochen. Unsere bei der Nitrierung von natürlichen und Phenol-Huminsäuren gesammelten Erfahrungen berechtigen uns zu der Feststellung, daß es gerade die wasser*löslichen* Anteile sind, die als Nitro-huminsäuren angesprochen werden müssen, während die in Wasser unlöslichen Produkte Adsorptionsverbindungen zwischen Nitro-huminsäuren und Teilen der stets anwesenden anorganischen Salze zu sein scheinen. Wurde unter Berücksichtigung dieser Erfahrung die Nitrierung nach Verfahren vorgenommen, wie sie bei Phenol- und Kohlehydrat-Huminsäuren zum Ziele führen, so wurde aus der natürlichen Huminsäure ein Produkt erhalten, das nicht nur in allen Eigenschaften, sondern auch in seiner Zusammensetzung (bei Berücksichtigung des Aschegehaltes) der oben beschriebenen *Semi-nitro-huminsäure* entsprach.

In der Tatsache, daß aus natürlicher und Phenol-Huminsäure bei der Nitrierung dieselbe Semi-nitro-huminsäure entsteht, daß also die Analogie der beiden Klassen von Huminsäuren in ihren Nitroderivaten restlos fortgesetzt erscheint, ist eine starke Stütze dafür zu erblicken, daß beide Gruppen auch strukturell analog sind und demnach den natürlichen Huminsäuren wahrscheinlich eine ebenfalls *chinoide* Struktur zukommen dürfte.

Dieses Ergebnis mußte dazu anreizen, die Einwirkung der Salpetersäure auf ein *Chinon* mit der auf die Huminsäuren zu vergleichen.

Das *Benzochinon* ist nach Schoonbrodt[2]), Liebermann[3]) und Nietzki[4]) eine gegen Salpetersäure recht beständige Verbin-

[1]) z. B.: Malkomesius und Albert, J. pr. [2] 70, 509 (1904); Marcusson, Z. Ang. 31, 237 (1918).

[2]) Bl. 3, 107 (1861).

[3]) B. 10, 2179 1877).

[4]) A. 215, 137 (1882).

Digitized by Google

dung, erst längere Einwirkung führt Aufspaltung herbei. Das einfache Nitro-chinon ist bisher noch nicht dargestellt worden[1]), die Salpetersäure wirkt in erster Linie nicht nitrierend, sondern oxydativ abbauend auf das Chinon. Bei der Aufspaltung wurden von Schoonbrodt (a. a. O.), Nietzki (a. a. O.) und Sestini[2]) Kohlendioxyd und Oxalsäure als Abbauprodukte festgestellt, nebenher wurden kleine Mengen eines gelben Körpers beobachtet, der als Pikrinsäure oder ein anderes Nitrophenol angesprochen wurde. Stets trat auch Cyanwasserstoff als Abbauprodukt auf[3]); Seyewetz und Poizat[4]) glauben auf Grund zahlreicher Versuche konstatieren zu können, daß nur solche Verbindungen unter der Einwirkung 20 prozentiger Salpetersäure Blausäure liefern, die einen Phenol- oder Chinonkern enthalten.

Die zuletzt von Jonas[5]) betonte Beständigkeit des Chinons gegen konz. Salpetersäure ist nach unseren Versuchen nicht allzu groß. Wohl kann man Chinon in der Säure unverändert lösen, aber schon nach kurzer Zeit setzt in der Lösung unter Selbsterwärmung heftige Reaktion ein, die zur Spaltung in Oxalsäure, Kohlendioxyd und Blausäure führt, neben geringen Mengen eines nitrophenolartigen Körpers.[6]) Wird aber die Einwirkung der Säure auf das Chinon bei 100° vorgenommen, so treten augenscheinlich Polymerisationsvorgänge auf, die einen Teil der Reaktionsprodukte vor dem Abbau bewahren und man erhält bis zu 20 Proz. einer rotbraunen, amorphen Substanz, die in allen Eigenschaften den Nitroderivaten der Huminsäuren sehr ähnlich ist und deshalb *Chinon-nitro-huminsäure* genannt werden soll.

Es herrscht also weitgehende Analogie zwischen der Einwirkung der Salpetersäure auf Huminsäuren und der

---

[1]) Die von Friedländer [B. 28, 1387 (1895)] als Nitrochinon beschriebene Verbindung wurde durch Kehrmann [B. 32, 1065 (1899)] als Diphenylamin-derivat erkannt.

[2]) G. 32, 322 (1902); C. 1902, I, 1332.

[3]) Nietzki, a. a. O.

[4]) C. r. 148, 286 (1909); Bl. [4] 5, 489 (1909); C. 1909, I, 1990.

[5]) Brennst.-Ch. 3, 52 (1922).

[6]) Die Einwirkung der Salpetersäure auf Benzochinon läßt sich auch derart leiten, daß *Nitranilsäure* in guter Ausbeute entsteht. Hierüber wird der eine uns (H. M.) demnächst berichten.

Digitized by Google

auf Chinon. Nicht nur erfolgt oxydativer Abbau zu den gleichen Produkten und es treten in beiden Fällen nitrophenolartige Substanzen als Nebenprodukt auf, sondern es werden auch aus beiden Körperklassen polymerisierte Nitroverbindungen erhalten.

In dieser Analogie kann wiederum ein Argument für die Chinonstruktur natürlicher Huminsäuren gesehen werden. Wenn die Regel von Seyewetz und Poizat (a. a. O.) richtig ist, wäre auch im Auftreten der Blausäure beim Abbau der Huminsäuren durch 20 prozentige Salpetersäure ein Argument für die Chinonnatur derartiger Verbindungen zu erblicken.

Kohlehydrat-Huminsäure und Salpetersäure.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Kohlehydrat-Huminsäure ist schon von Mulder[1]) eingehend untersucht worden. Sowohl er, wie auch spätere Bearbeiter, gelangten nicht zu definierten Resultaten, weil sie nicht von einheitlichen Substanzen ausgingen. Ausgehend von der in der 4. Mitteilung über Huminsäuren beschriebenen, einheitlichen Kohlehydrat-Huminsäure, konnten wir mit leichter Mühe stets in gleicher Zusammensetzung entstehende Einwirkungsprodukte der Salpetersäure isolieren. Die Umwandlung geht bei Anwendung kalter oder heißer konzentrierter, wie auch heißer verdünnter Salpetersäure glatt vonstatten, nur bei langer Einwirkung heißer konz. Säure beginnt langsamer Abbau; Kohlehydrat-Huminsäuren sind also weit beständiger gegen Salpetersäure, als die natürlichen oder Phenol-Huminsäuren.

Die Zusammensetzung des Produktes aus Kohlehydrat-Huminsäure und Salpetersäure ergab sich zu $(C_{21}H_{21}O_{14}N_2)_x$, wobei über die Größe des Moleküls nichts ausgesagt werden kann. Diese Summenformel gestattet, für die freie Huminsäure aus Kohlehydraten auf die

[1]) A. 36, 285 (1840).

Digitized by Google

früher[1]) zur Wahl stehende Formel $(C_7H_7O_3)_x$ zurückzuschließen, um so mehr, als auch das später zu besprechende Produkt der Chlorierung der Kohlehydrat-Huminsäure damit in Einklang zu stehen scheint:

$(C_{21}H_{21}O_9)_x$	Huminsäure	aus Kohlehydraten[2])
$(C_{21}H_{21}O_{14}N_2)_x$	„Nitro"-Huminsäure	„ „
$(C_{21}H_{21}O_{13}Cl_4)_x$	Chlor-Huminsäure	„ „

Das Produkt aus Kohlehydrat-Huminsäure und Salpetersäure wird kaum als ein Nitroderivat der Huminsäure angesehen werden können, da nach den Formeln keine einfache Substitutionsreaktion vorliegen kann. Die Entstehung der stickstoffhaltigen Verbindung aus der Huminsäure wäre formal am einfachsten darzustellen durch Aufnahme von 2 Mol Salpetersäure unter Austritt von 1 Mol Wasser:

$$(C_{21}H_{21}O_9)_x + 2xHNO_3 = (C_{21}H_{21}O_{14}N_2)_x + xH_2O,$$

jedoch verläuft der Prozeß wohl kaum in derart einfacher Weise.

Die äußeren Eigenschaften des „Nitro"produktes aus Kohlehydrat-Huminsäure sind denen der entsprechenden Derivate der beiden anderen Huminsäureklassen recht ähnlich. Daß es sich aber hierbei trotzdem um wesensverschiedene Substanzen handelt, geht schon aus der Zusammensetzung hervor; die Produkte aus Kohlehydraten enthalten prozentual sehr viel mehr Wasserstoff, als die aus natürlichen oder Phenol-Huminsäuren:

Kohlehydrat-„Nitro"-Huminsäure	C 47,90	H 4,03	N 5,33
Semi-nitro-huminsäure	„ 49,14	„ 2,41	„ 4,78
Oxy-nitro-huminsäure	„ 38,2—39,8	„ 1,7,—1,9	„ 3,9—4,9

Auch in der Löslichkeit zeigen sich Unterschiede: Das Produkt aus Kohlehydrat-Huminsäure ist z. B. in Wasser und Alkohol sehr viel schwerer löslich, als die Nitroprodukte aus natürlichen oder Phenol-Huminsäuren; es

[1]) Vgl. S. 138.

[2]) Die Formel $C_7H_7O_3$ ist hier verdreifacht, um die Analogie zu den Derivaten besser hervortreten zu lassen, ohne daß dadurch etwas über die wahre Größe des Moleküls ausgesagt werden soll.

Digitized by Google

ist an feuchter Luft nicht zerfließlich, während Semi- und Oxy-nitro-huminsäure sehr zerfließlich sind. Schließlich besteht ein erheblicher Unterschied in der oben erwähnten sehr viel größeren Beständigkeit der „Nitro"-Huminsäure aus Kohlehydraten gegenüber der oxydativen Abbauwirkung der Salpetersäure, als bei den anderen Nitroderivaten.

Es verstärkt sich der Eindruck, daß die Kohlehydrat-Huminsäuren eine Sonderstellung einnehmen, während die natürlichen und die Phenol-Huminsäuren auch in den hier besprochenen Derivaten völlige Analogie zeigen.

Versuche.

I. *Phenol-Huminsäuren und Salpetersäure.*

Semi-nitro-huminsäure, $(C_{12}H_7O_6.NO_2)_x$.

2 g feingepulverte, reine Huminsäure aus Hydrochinon[1]) werden in kleinen Portionen in 10 ccm Salpetersäure D = 1,4 unter häufigem Umschütteln eingetragen, wobei die Temperatur durch Eiskühlung auf 30—40° zu halten ist und keinesfalls 70° übersteigen darf. Die Substanz löst sich unter Zischen und Abgabe nitroser Gase und färbt die Flüssigkeit tiefdunkelrot; die Heftigkeit der Reaktion nimmt gegen Ende des Eintragens zu und führt dann zu erheblicher Schaumbildung. Man wartet das Ende der Reaktion ab (Vorsicht vor heftiger Selbsterwärmung, die bis zu explosionsartiger Zersetzung führen kann!), läßt dann erkalten und gießt die klare Lösung in die dreifache Menge eiskalten Wassers, wobei sich ein brauner, flockiger Niederschlag absetzt. Die in den ersten Augenblicken ungefärbt überstehende Flüssigkeit wird schnell abgehebert und der Rückstand so schnell als möglich abgesaugt; von der Schnelligkeit dieser Operationen hängt im Wesentlichen die Ausbeute ab. Der gut trocken gesaugte Niederschlag wird mit wenig absolutem Alkohol vom Filter gelöst, der Auszug filtriert und das Filtrat mit einem großen Überschuß

[1]) Dargestellt nach B. 53, 1473 (1920).

Digitized by Google

von abs. Äther (der 250—300 fachen Menge des angewandten Alkohols) zur Fällung gebracht. Die *Semi-nitro-huminsäure* fällt in braunen Flocken aus, die überstehende Flüssigkeit muß klar und nur wenig gefärbt sein, sonst fehlt es an Äther. Wenn die Ausfällung in schmieriger Form erfolgt, oder die Flüssigkeit milchig getrübt bleibt, so ist zu viel Wasser mit in den Alkohol gekommen; in diesem Falle muß die Flüssigkeit vom Niederschlag abgegossen, die Schmiere nochmals in Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt werden.[1])

Der voluminöse Niederschlag wird durch gehärtete Filter filtriert und bis zum farblosen Ablaufen mit absolutem Äther nachgewaschen, in eine Porzellanschale abgeklatscht, im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 30—40° getrocknet und pulverisiert. Ausbeute 8 bis 32 Proz., je nach Schnelligkeit der Entfernung des lösend wirkenden Wassers.

Größere Mengen, als 2 g Huminsäure, können auf einmal nur schwer verarbeitet werden, weil dann das Wasser nicht schnell genug entfernt werden kann. Wenn statt des Wassers gesättigte Kochsalzlösung angewandt wird, läßt sich die Ausbeute an Semi-nitro-huminsäure erheblich steigern, jedoch bleibt das Präparat dann durch Kochsalz verunreinigt. Wird die salpetersaure Lösung der Huminsäure unmittelbar in 400 ccm trockenen Äther eingegossen, von dem reichlichen Niederschlag abdekantiert, mit wenig abs. Alkohol aufgenommen und wieder mit abs. Äther gefällt, so erhält man Semi-nitro-huminsäure in einer Ausbeute bis zu 77 Proz., jedoch durch etwas Oxy-nitro-huminsäure verunreinigt.

Die Semi-nitro-huminsäure ist ein braunrotes, amorphes Pulver von säuerlichem Geschmack, sehr hygroskopisch, zur Bildung kolloider Systeme neigend. Sie löst sich in Wasser, Alkalien und Ammoniak, in konzentrierter Schwefelsäure, in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigester, Mono- und Di-chlorhydrin; unlöslich ist sie in Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Petroläther, Ligroin, Phenol, Eisessig, Anilin, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff, beinahe

[1]) Einzelheiten der Darstellung in der Dissertation von H. Meyer, Jena 1922.

Digitized by Google

unlöslich in Pyridin. Die rotbraune wäßrige Lösung reagiert sauer, zersetzt aber Alkalicarbonate nicht; im Ultramikroskop erweist sie sich als optisch leer. Beim Schütteln der wäßrigen Lösung tritt starke Schaumbildung ein. Beim Kochen der Lösung mit Kalilauge erfolgt keine Ammoniak-Abspaltung. Mit Cyankaliumlösung tritt beim Erwärmen intensive Rotfärbung ein. Permanganat-Sodalösung wird nicht entfärbt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Semi-nitro-huminsäure unter Aufblähung, gelegentlich auch unter Verpuffung.

Beim Erwärmen von Phenylhydrazin-carbamat mit Semi-nitro-huminsäure beginnt Stickstoffentwicklung bei etwa 75°, die ihren Höhepunkt bei 100—110° erreicht.

Versuche, die Semi-nitro-huminsäure zu reduzieren, verliefen ohne Resultat: Mit Zink oder Eisen und Essigsäure wird die Semi-nitro-huminsäure als Adsorptionsverbindung ausgefällt; Natriumhydrosulfit ist wirkungslos. — Die Destillation über Zinkstaub liefert ein chinolinartig riechendes Öl, das wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden konnte. — Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr lieferte ein Öl von naphthenartigem Geruch, das noch näher untersucht werden soll.

Es wurden 6 Präparate der Semi-nitro-huminsäure dargestellt, wobei möglichst variiert wurde; eines der Präparate wurde genau nach der weiter unten für das „Nitro"-Derivat der Kohlehydrat-Huminsäure gegebenen Vorschrift angefertigt. Alle 6 Präparate ergaben übereinstimmende Analysenwerte, z. B.:

0,2856 g Subst.: 0,5127 g CO_2, 0,0628 g H_2O. — 0,1708 g Subst.: 7,3 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{12}H_7O_8N$	Ber. C 49,14	H 2.41	N 4,78
	Gef. „ 48,97	„ 2,46	„ 4,92.

Die Bestimmung des Molekulargewichts ist wegen der geringen Depression mit zu großer Unsicherheit behaftet, als daß sie als ein Beweis für eine Verdoppelung der Summenformel angesehen werden dürfte:

0,2169 g Subst.: 17,4 g Wasser: = 0,04°.

$(C_{12}H_7O_8N)_2$ Ber. Mol.-Gew. 586 Gef. Mol.-Gew. 576.

Oxy-nitro-huminsäure.

20 ccm 35prozentiger Salpetersäure werden zum Sieden erhitzt und dann 5 g Hydrochinon-Huminsäure in kleinen

Digitized by Google

Portionen eingetragen, wobei unter Entwicklung nitroser Gase Lösung eintritt. Es wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und nochmals mit 20 ccm der gleichen Salpetersäure abgeraucht; falls der Rückstand hierbei noch nicht hell geworden ist, wird das Abrauchen nochmals wiederholt. Es hinterbleibt eine rotgelbe, sehr hygroskopische, schmierige Masse, die nach Erkalten im Exsiccator erstarrt und gepulvert werden kann. Mit möglichst wenig Wasser wird aufgenommen, von der schwerer löslichen Oxalsäure abfiltriert, das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt und in etwa 450 ccm Äther eingegossen. Es fallen gelbrote Flocken aus, diese werden abfiltriert, mehrfach mit absolutem Äther gewaschen und bei 40° im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was etwa 4—5 Tage in Anspruch nimmt. Ausbeute 0,5 g.

Die *Oxy-nitro-huminsäure* ist ein gelbes, amorphes, säuerlich schmeckendes, sehr hygroskopisches Pulver, das sich beim Erhitzen unter Aufblähung zersetzt. Sie löst sich in Wasser, Alkalien und Ammoniak leicht, nur wenig in Methylalkohol oder Aceton, sehr schwer in Pyridin. Unlöslich ist sie in Äthylalkohol (Unterschied gegenüber der Semi-nitro-huminsäure!), Äther, Eisessig, Chloroform, Ligroin, Petroläther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff. Die wäßrige Lösung wird durch viele Elektrolyte ausgeflockt, im Ultramikroskop erweist sie sich als optisch leer. Beim Kochen der wäßrigen Lösung mit Kalilauge wird kein Ammoniak abgespalten. Mit Cyankaliumlösung tritt intensive Rotfärbung auf. Permanganat-Sodalösung wird nicht entfärbt.

Die Analyse (6 Präparate) ergab Werte zwischen C 38,2 und 39,8, H 1,7 und 1,9, N 3,9 und 4,9 Proz.

II. *Natürliche Huminsäuren und Salpetersäure.*

Zu den Versuchen diente eine Huminsäure von der Zusammensetzung C 59,70, H 3,43, N 2,00, S 1,20, Asche 2,40, die nach dem in der vorigen Mitteilung

Digitized by Google

beschriebenen Verfahren aus Humuskohle isoliert worden war.[1])

Natürliche Huminsäure wird von Salpetersäure langsamer angegriffen, als Phenol-Huminsäure, was wohl damit zusammenhängt, daß die Naturstoffe stets noch wachsartige Bestandteile in kleiner Menge enthalten, welche die Oberfläche vor dem Angriff der Säure kurze Zeit schützen.

Die Nitrierung der Huminsäure wurde anfangs nach dem Verfahren von Malkomesius und Albert[2]) vorgenommen, d. h. die Lösung der Huminsäure in starker Salpetersäure in viel Wasser gegossen und die dabei ausfallenden Produkte isoliert. Es zeigte sich aber bald, daß bei dieser Methode die Hauptmenge des gesuchten Produktes herausgewaschen wird und verloren geht. Um die Nitroprodukte zu fassen, wird zweckmäßigerweise nach einem ähnlichen Verfahren gearbeitet, wie bei Gewinnung der Nitroprodukte aus Phenol-Huminsäuren.

Semi-nitro-huminsäure aus natürlicher Huminsäure.

5 g Huminsäure werden in 30 ccm Salpetersäure D = 1,5 langsam eingetragen, nach 72stündigem Stehen wird unter Umrühren und Kühlung in 400 ccm abs. Äther eingegossen, der Äther von dem ausgefallenen Niederschlag abgehebert, der Rückstand in oben beschriebener Weise mit Alkohol aufgenommen und wieder mit Äther gefällt. Ausbeute 30 Proz. der angewandten Huminsäure.

Bei der Nitrierung der natürlichen Huminsäuren zeigt sich stets ein Ansteigen des Aschegehaltes, wenn auch nicht in dem gleichen Umfang, wie bei Anwendung des Verfahrens von Malkomesius und Albert. Diese Anreicherung ist wohl so zu deuten, daß bei der Nitrierung ein Teil der organischen Verbindungen durch oxydativen Abbau verloren geht, andrerseits aber die ganze Asche an die große Oberfläche der frisch ausgefällten Semi-nitro-huminsäure adsorbiert wird.

Die Eigenschaften der natürlichen Semi-nitro-humin-

[1]) Vgl. S. 159.

[2]) J. pr. (2) 70, 509 (1904).

Digitized by Google

säure sind die gleichen, wie die der synthetischen Verbindung.

0,2337 g Subst.: 0,4034 g CO_2, 0,0545 g H_2O. — 0,1490 g Subst.: 6,8 ccm N (25°, 754 mm). — 0,1045 g Subst.: 0,0044 g Asche.

Gef. C 47,09, H 2,61, N 5,18, Asche 4,21.

Umgerechnet auf aschefreie Substanz:

$C_{12}H_7O_8N$	Ber. C 49,14	H 2,41	N 4,78
	Gef. „ 49,15	„ 2,72	„ 5,41.

III. *Oxydativer Abbau der Huminsäuren durch Salpetersäure.*

Natürliche und Phenol-Huminsäuren werden durch Salpetersäure völlig gleichartig abgebaut:

Oxalsäure entsteht als Nebenprodukt fast immer, wenn Salpetersäure auf Huminsäuren einwirkt. In etwas größerer Menge wird sie erhalten, wenn 20 g Huminsäure mit 80—100 ccm Salpetersäure D = 1,4 übergossen und nach Beendigung der stürmischen Reaktion 2—3 Tage sich selbst überlassen werden. Dann werden die ausgeschiedenen Krystalle über Glaswolle abfiltriert und durch mehrmaliges Umkrystallisieren von dem anhaftenden roten Öl befreit. Ausbeute etwa 3 g.

Kohlendioxyd und *Cyanwasserstoff* werden folgendermaßen nachgewiesen: 10 g Huminsäure werden mit 75 ccm 20prozentiger Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die reichlich entwickelten Gase passieren zwei durch Kältemischung gekühlte leere Waschflaschen, in denen der Hauptteil des Stickstofftrioxydes verdichtet wird, dann ein mit angesäuerter Silbernitratlösung 1 : 10 beschicktes Absorptionsgefäß, in welchem der Cyanwasserstoff als Silbercyanid gefällt wird. Schließlich streichen die Gase durch Barytwasser zum Nachweis des Kohlendioxyds.

Sowohl Kohlendioxyd, wie Cyanwasserstoff werden bei dieser Art der Einwirkung der Salpetersäure auf die Huminsäuren in reichlicher Menge entwickelt. Beide Gase entstehen in kleineren Mengen bei jeder Nitrierung der Huminsäuren.

Werden 10 g Huminsäure mit je 20 ccm Salpetersäure 1 : 1 sechsmal abgeraucht, so hinterbleibt ein citronengelbes, hygroskopisches, mit Oxalsäure-Krystallen untermengtes Pulver von stark bitterem Geschmack. Dessen wäßrige Lösung gibt mit Cyankalium die Isopurpursäure-Reaktion, Wolle und Seide werden durch sie substantiv gelb angefärbt. Wird die gelbe Substanz durch Chloroform ausgezogen, so hinterläßt dieses beim Verdunsten weiße Krusten, die mit Wasser wieder intensiv gelb werden. Alle diese Eigenschaften ließen auf die Anwesenheit von Pikrinsäure schließen[1]),

[1]) Fr. 23, 91 (1884).

Digitized by Google

es gelang jedoch auf keine Weise, Pikrinsäure in Substanz oder in Form eines Pikrates zu isolieren, auch Änderung der Nitrierungsbedingungen führte nicht zu diesem Ziel. Auch als keines der anderen bekannten Nitrophenole konnte das Produkt identifiziert werden. Trotzdem kann an dem Nitrophenol-Charakter der Substanz auf Grund der Reaktionen kaum gezweifelt werden.

Mellithsäure als Produkt der Oxydation der Huminsäuren konnte bei keinem der Versuche nachgewiesen werden.

IV. *Einwirkung von Salpetersäure auf Benzochinon.*

Kalte Salpetersäure führt unter folgenden Bedingungen zu völligem Abbau: 2 g reinstes Benzochinon werden in 15 ccm Salpetersäure (1,4) bei 15° gelöst. Beim Stehen vertieft sich langsam die anfangs gelbe Farbe der Lösung zu dunklem Rotgelb, unter Ansteigen der Temperatur tritt schwache Gasentwicklung ein, schließlich wird etwa nach einer Stunde das Maximum der Reaktion erreicht, wobei das Gemisch sich beinahe zur Siedehitze erwärmt hat. Wird nach dem Erkalten kräftig umgeschüttelt, so erstarrt die Masse unter Aufschäumen zu einem Brei von Oxalsäurekrystallen, durchsetzt von rotgelbem Öl.

Heiße Salpetersäure gestattet die Isolierung polymerisierter nitrierter Chinonderivate von der Art der nitrierten Huminsäuren:

Nitro-chinon-huminsäure.

25 ccm Salpetersäure (1,4) werden auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt und 5 g reinstes Benzochinon in kleinen Portionen schnell eingetragen. Nach kurzer Zeit tritt äußerst heftige Reaktion ein, die Temperatur steigt auf 105—110°. Die erhaltene tiefrote Flüssigkeit wird zur Trockne eingedampft, es hinterbleibt eine zähe Masse, die beim Erkalten zu pulverisierbaren Krusten erstarrt. Diese wird nach dem Zerkleinern mit möglichst wenig abs. Alkohol aufgenommen, wobei etwa 0,15 g ungelöst bleiben; die filtrierte alkoholische Lösung wird mit dem 200fachen Volum abs. Äther gefällt, die

Digitized by Google

ausgefallenen braunen Flocken werden dekantiert, abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und bei 40° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 10—20 Proz. des angewandten Chinons.

Die Darstellung der *Nitro-chinon-huminsäure* gelingt nur in 100° heißer Salpetersäure, schon bei nur wenig niedrigerer Temperatur (80°) kann das Produkt nicht mehr gefaßt werden. Hierin wird der Beweis dafür gesehen, daß es Polymerisationsvorgänge sind, durch welche die Produkte vor der zerstörenden Wirkung der Säure geschützt werden.

Die Zusammensetzung der Nitro-chinon-huminsäure schwankte in 7 Versuchen zwischen C 40,1 und 46,0, H 3,4 und 3,9, N 10,9 und 12,8 Proz. Die Eigenschaften dieses Gemisches entsprechen durchaus denen der Nitrierungsprodukte der Huminsäuren und zwar stehen sie etwa in der Mitte zwischen Semi-nitro-huminsäure und Oxy-nitro-huminsäure. Die Chinon-nitro-huminsäure ist ein braungelbes, amorphes, hygroskopisches Pulver von saurem Geschmack, das sich beim Erhitzen unter Aufblähung zersetzt. Sie ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Wasser und Alkalien, wenig löslich in Pyridin und Eisessig; unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Beim Schmelzen mit Phenylhydrazincarbamat tritt bei 80° Stickstoffentwicklung ein. Unter dem Ultramikroskop werden in der wäßrigen Lösung Submikronen in lebhafter Brownscher Bewegung beobachtet.

Wird die Nitro-chinon-huminsäure mit Kalilauge gekocht, so werden merkwürdigerweise kleine Mengen von Ammoniak abgespalten. Wieso aus Chinon und Salpetersäure Ammoniak oder ammoniakliefernde Verbindungen entstehen können, ist einstweilen ungeklärt.

V. *Kohlehydrat-Huminsäuren und Salpetersäure.*

Die Huminsäuren aus Kohlehydraten sind gegen Salpetersäure wesentlich beständiger, als die andern

Digitized by Google

Klassen der Huminsäuren; man kann sie bei 50—60° mit rauchender Säure digerieren, ohne daß ein Abbau des Moleküls eintritt; verdünnte Salpetersäure reagiert überhaupt erst bei andauernder Einwirkung in der Wärme. Unabhängig von Konzentration und Temperatur der Salpetersäure wird stets dasselbe Reaktionsprodukt erhalten. Nur beim Eindampfen mit konzentrierter Säure tritt Spaltung in Kohlendioxyd, Blausäure und Oxalsäure ein.

Verbindung $(C_{21}H_{21}O_{14}N_3)_x$ aus Kohlehydrathuminsäuren.

5 g Huminsäure aus Rohrzucker werden in 50 ccm Salpetersäure D = 1,4 in kleinen Portionen unter ständigem Umschütteln eingetragen. Unter lebhafter Entwicklung nitroser Gase tritt Lösung ein, bei zu starker Selbsterhitzung muß gekühlt werden. Nach beendeter Reaktion wird in die dreifache Menge Wasser eingegossen, wobei sich gelbbraune Flocken abscheiden. Nun wird möglichst rasch filtriert und der Niederschlag mit ganz wenig Eiswasser gewaschen, dann auf Filtrierpapier vom Wasser abgepreßt, in möglichst wenig abs. Alkohol von 40—50° gelöst und filtriert. In das Filtrat läßt man unter Umrühren das etwa 10fache Volum abs. Äther einfließen, wodurch Ausfällung eintritt. Wenn der Niederschlag sich einigermaßen abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit abgehebert, um Verharzen zu vermeiden; sollte dies dennoch eintreten, muß nochmals in Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt werden. Nach 4—5maligem Dekantieren mit abs. Äther wird durch gehärtete Filter filtriert, mit Äther gewaschen und der Rückstand sofort im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und bei höchstens 70° anschließend zur Gewichtskonstanz gebracht. Ausbeute bis zu 20 Proz. des Ausgangsmaterials.

Bei der Darstellung des Präparates ist schnelles Arbeiten erforderlich.

Die Verbindung $(C_{21}H_{21}O_{14}N_3)_x$ ist ein hell gelbbraunes,

Digitized by Google

amorphes Pulver, geruchlos, mit etwas bitterem Geschmack, zur Wasseradsorption neigend, aber nicht zerfließlich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Funkensprühen, ohne zu schmelzen. Die frisch gefällte, noch feuchte Substanz ist an Licht und Luft zersetzlich, gewinnt aber an Beständigkeit, wenn einmal getrocknet. Sie ist löslich in Alkalien und Ammoniak; in Wasser, Alkohol oder Aceton nur in frisch gefälltem Zustande oder beim Erwärmen. In Säuren und allen nicht genannten organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich.

Kaliumpermanganat wird in neutraler Lösung bei Zugabe fester „Nitro"-Verbindung entfärbt. Wäßrige Lösungen werden durch manche Elektrolyte ausgeflockt.

Die „Nitro"-Huminsäure wurde auf verschiedenen Wegen hergestellt, die sich in Konzentration und Temperatur der angewandten Salpetersäure unterschieden. Die Zusammensetzung des Präparates wurde dadurch nicht geändert.

0,2355 g Subst.: 0,4134 g CO_2, 0,0862 g H_2O. — 0,1560 g Subst.: 7,1 ccm (N 17°, 754 mm).

$C_{21}H_{21}O_{14}N_3$	Ber. C 47,99	H 4,03	N 5,33
	Gef. „ 47,89	„ 4,10	„ 5,32.

VI. Einwirkung von Chlor auf Huminsäuren;[1]

von *Wilhelm Eller*, *Ernst Herdieckerhoff*
und *Hans Saenger*.

Bei Betrachtung der Einwirkung von *Chlor* auf die Huminsäuren wird die mehrfach geäußerte Vermutung[2] zur Gewißheit, daß die Huminsäuren aus Kohlehydraten eine gesonderte Stellung einnehmen, während die natürlichen und die Phenol-Huminsäuren völlige Analogie

[1] 4. und 5. Mitt. voranstehend.

[2] Vgl. z. B. S. 145 und 168.

Digitized by Google

untereinander zeigen, die sich auch in ihren Derivaten fortsetzt.

Die Reaktion zwischen Chlor und den natürlichen Huminsäuren wurde bereits 1840 von Mulder[1]) untersucht, der gelb bis braun gefärbte, uneinheitliche Produkte erhielt. Bevan und Cross[2]) unterwarfen Huminsäuren aus Holzfaser und aus Jutefaser der Chlorierung, es resultierten orangefarbene Produkte, ebenfalls uneinheitlich zusammengesetzt. Sestini[3]) chlorierte die sogenannte Sacchulminsäure.

Um untereinander vergleichbare Chlorderivate der Huminsäuren zu erhalten, wurde zunächst versucht, aus den beiden Klassen synthetischer Säuren einheitliche Verbindungen darzustellen, die dann den entsprechenden Derivaten der natürlichen Huminsäuren gegenübergestellt werden konnten. Tatsächlich konnten bei Einhaltung niedriger Temperaturen (höchstens 70°) und bei Vermeidung zersetzender Einflüsse der Luft und des Lichtes sowohl aus Phenol-, wie aus Kohlehydrat-Huminsäuren Chlorderivate isoliert werden, die trotz starker Variation der Herstellungsbedingungen konstante Zusammensetzung und Eigenschaften zeigten.

Als Beispiel für die Klasse der Phenol-Huminsäuren wurde wiederum das Produkt aus *Hydrochinon* zur quantitativen Untersuchung herangezogen.[4]) Die Hydrochinon-Huminsäure wurde durch Chlor bei langer Einwirkung in ein goldgelbes Produkt verwandelt, das in einer Reihe von unabhängig voneinander dargestellten Präparaten die Zusammensetzung $C_{10}H_5O_6Cl_5$ aufwies; diese Formel konnte durch Molekulargewichtsbestimmung bestätigt werden, da das Chlorprodukt in einer Reihe von Lösungsmitteln, insbesondere in Äther und Phenol, leicht löslich ist und keine kolloiden Systeme bildet. Da der Hydro-

[1]) A. **36**, 285 (1840).

[2]) Chem. N. 1881, 181.

[3]) G. **10**, 240, 255 (1880); C. 1902 I, 181.

[4]) Bei den übrigen Phenol-Huminsäuren wurde qualitativ festgestellt, daß ihre Chlorderivate dem der Hydrochinon-Huminsäure entsprachen.

Digitized by Google

chinon-Huminsäure die Formel $(C_6H_4O_3)_x$ zukommt, so kann vermutet werden, daß aus den Sechsringen der Huminsäure bei der Chlorierung Fünfringe entstanden sind, wenn auch eine Strukturformel für das Produkt $C_{10}H_5O_6Cl_5$ nicht aufgestellt werden kann. Diese Annahme stünde gut in Einklang mit der Anschauung von der chinoiden Struktur der Huminsäuren, denn es sind mehrfach Beispiele dafür bekannt, daß gerade Chinone und Phenole durch Chlor eine Ringverengerung erleiden.[1])

Genau ebenso, wie die Phenol-Huminsäure, nimmt auch die *natürliche* Huminsäure Chlor auf und geht in ein äther- und phenollösliches, goldgelbes Produkt über, das in seinen Eigenschaften mit der soeben genannten Verbindung restlos übereinstimmt. Es dürfte nicht möglich sein, die beiden Chlor-Huminsäuren durch irgendeine Reaktion oder Eigenschaft zu unterscheiden, abgesehen von den zu erwartenden nicht allzu großen Differenzen der Elementaranalyse.

Ganz im Gegensatz hierzu hat das Chlorderivat der *Kohlehydrat*-Huminsäure durchaus abweichende Eigenschaften: Werden einheitliche Kohlehydrat-Huminsäuren chloriert, so wird eine ebenfalls einheitliche Verbindung erhalten, deren Formel in mehreren, auf verschiedene Art hergestellten Präparaten konstant zu $(C_{21}H_{21}O_{13}Cl_4)_x$ gefunden wurde; diese Formel steht in guter Übereinstimmung mit den Formeln der zugehörigen freien Huminsäure und des Nitroproduktes.[2]) Schon in der Zusammensetzung zeigt sich ein starker Unterschied gegenüber den Chlorderivaten der beiden anderen Huminsäuregruppen: Das Produkt aus Kohlehydraten enthält wesentlich mehr Wasserstoff und sehr viel weniger

[1]) U. a. wird Chloranilsäure in Tetrachlor-diketo-oxy-pentamethylen-carbonsäure verwandelt (Meyer-Jacobson, Bd. II 1, S. 27), Phenol kann in Chlor-diketo-pentamethylen übergehen (ebenda S. 32/33), der Ring des Resorcins wird zu Tetrachlorcyclopentendion verengert [ebenda, Bd. I, S. 976 (1. Aufl.)].

[2]) Vgl. S. 166.

Digitized by Google

Halogen, wie die Chlorderivate der beiden anderen Klassen:

Chlorprodukt aus:	Formel:	C	H	Cl
Hydrochinon-Huminsäure	$C_{10}H_5O_6Cl_5$	30,15	1,26	44,55
natürlicher Huminsäure	— — —	33,1	1,6	42,3
Kohlehydrat-Huminsäure	$(C_{21}H_{21}O_{13}Cl_4)_x$	40,46	3,40	22,76

Ebenso deutlich zeigt sich der Unterschied in den Eigenschaften:

1. Das Chlorprodukt der Kohlehydrat-Huminsäuren ist in Alkohol unvollständig, in Äther, Phenol, Eisessig gar nicht löslich, während die Chlorprodukte der natürlichen und Phenol-Huminsäuren in diesen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Die Lösungen der letzteren Produkte sind echte Lösungen, während das Produkt aus Kohlehydraten nur kolloide Lösungen zu bilden scheint.

2. Das Chlorprodukt der Kohlehydrat-Huminsäuren ist beim Kochen mit Wasser beständig, während die Chlor-Huminsäuren der beiden anderen Klassen sofort unter reichlicher Abspaltung von Kohlendioxyd zersetzt werden.

3. Die Chlorprodukte der natürlichen und der Phenol-Huminsäuren werden durch kalte konz. Alkalilauge sofort zersetzt, während das Chlorprodukt der Kohlehydrat-Huminsäuren unter gleichen Bedingungen beständig ist.

Kleinere Unterschiede sollen hier nicht erwähnt werden[1]); schon aus den hier genannten Unterschieden geht hervor, daß die Chlorderivate der Kohlehydrat-Huminsäuren einer ganz anderen Klasse von Verbindungen angehören, als die Chlorderivate der natürlichen und Phenol-Huminsäuren. Hieraus muß auch der Rückschluß auf die freien Huminsäuren gezogen werden: Wenn Gleichheit der Stammsubstanzen auch in gleich-

[1]) Die Einzelheiten sind in den Dissertationen von E. Herdieckerhoff und H. Saenger, Jena 1922, niedergelegt.

Digitized by Google

artig hergestellten Derivaten erhalten bleiben muß, zwingt die Tatsache, daß die Derivate so starke Verschiedenheiten aufweisen, zu dem Schlusse, daß die Kohlehydrat-Huminsäuren in ihrer Struktur, trotz äußerer Ähnlichkeit, nicht den Huminsäuren der Natur entsprechen können.

Unter „Huminsäuren der Natur" wurde in dieser und den vorstehenden Mitteilungen der isolierte alkalilösliche Anteil einer Braunkohle verstanden. Diese natürlichen Huminsäuren lieferten bei der Chlorierung ein Produkt, das nach seinen Eigenschaften nicht aus Kohlehydraten entstanden sein kann. Daraus ergibt sich für die hier verarbeitete Braunkohle, daß es nicht die Kohlehydrate des lebenden Pflanzenmaterials gewesen sein können, die bei der Inkohlung in Huminsäure verwandelt wurden, sondern daß ein anderer Bestandteil der Pflanzen die Stammsubstanz dieser Huminsäure gewesen sein muß.

Versuche.

I. *Einwirkung von Chlor auf Phenol-Huminsäuren.*

Chlor-huminsäure, $C_{10}H_5O_6Cl_5$.

Frisch dargestellte Huminsäure aus Hydrochinon[1]), die mit Salzsäure zur Fällung gebracht ist, wird so oft mit Wasser durchgerührt und dekantiert, bis der größte Teil der Salzsäure und der anorganischen Salze entfernt ist. Dann wird wiederum mit Wasser angerührt und in die Aufschwemmung Chlor eingeleitet, während oft umgeschüttelt und die ganze Masse auf 50—70° gehalten wird. Bei der Chlorierung müssen Licht und Luft möglichst ausgeschlossen werden, die Temperatur darf 70° keinesfalls übersteigen. Die schwarzbraune Farbe der Huminsäure wird unter dem Einfluß des Gases langsam aufgehellt. Wenn das Produkt durchweg hellgelb geworden ist, was in der Regel nach einer Chlorierungs-

[1]) B. 53, 1473 (1920).

Digitized by Google

dauer von 20 Stunden der Fall ist, ist die Reaktion beendet. Nun wird etwa 2 Stunden ein langsamer Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet, um überschüssiges Chlor zu entfernen, und dann mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei muß die Chlorhuminsäure fast restlos in Lösung gehen, andernfalls ist nicht lange genug chloriert. Die orange bis rot gefärbte ätherische Schicht wird abgetrennt, über Chlorcalcium oder Natriumsulfat getrocknet und bei höchstens 50° Badtemperatur eingeengt. Die verdickte Lösung wird im Vakuum bei 50° vollends zur Trockne gedampft, es hinterbleibt eine rotgelbe, leicht pulverisierbare Masse. Ausbeute beinahe quantitativ.

Die Chlorierung der Huminsäure kann auch durch Kaliumchlorat und Salzsäure bewirkt werden.

Die *Chlorhuminsäure* ist ein goldgelbes, amorphes Pulver von herbem Geschmack, unschmelzbar, aber schon unterhalb 100° langsam, bei höherer Temperatur schnell unter Aufblähung zersetzt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Phenol, Eisessig, Aceton, Anilin, Essigester, Thiophen; wenig löslich in heißem Benzol, Toluol und Chloroform; fast unlöslich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol. Von kalter konz. Schwefelsäure wird sie langsam mit gelber Farbe aufgenommen. Wird eine wäßrige Aufschwemmung von Chlorhuminsäure auf 80—90° erwärmt, so tritt lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd ein (1,5 g Chlorhuminsäure gaben 0,09 g Kohlendioxyd ab), die Substanz färbt sich dabei dunkler rotbraun. Fügt man zur wäßrigen Aufschwemmung der Chlorhuminsäure tropfenweise Alkalilauge hinzu, so tritt allmählich mit dunkler Farbe Lösung ein, durch Salzsäure kann wieder ausgefällt werden. Fügt man jedoch Alkali sofort im Überschuß zu, so braust die Masse heftig auf und es tritt völlige Zersetzung ein, Chloroformdampf entweicht. Die Bildung des Chloroforms ist darauf zurückzuführen, daß durch Alkali Chlor aus der Chlorhuminsäure abgespalten wird; dieses bildet sofort Hypochlorit, welches,

Digitized by Google

wie die Versuche von Konschegg[1]) zeigen, Huminsäuren zu Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff abbaut.

Die Destillation der Chlorhuminsäure über Zinkstaub ergab kleine Mengen eines starkriechenden Öles, das bisher noch nicht untersucht werden konnte. — Bei der Reduktion der Chlorhuminsäure mittelst Zink und Eisessig wurde ein großer Teil des Halogens durch Wasserstoff ersetzt, ohne daß definierbare Verbindungen erhalten werden konnten.

Die verschiedene Löslichkeit der Chlorhuminsäure in Benzol und Thiophen gestattet Ausführung einer Thiophenprobe: Reines Benzol wird durch Chlorhuminsäure fast nicht gefärbt, technisches thiophenhaltiges Benzol nimmt gelbe Farbe an.

Aus Phenylhydrazin-carbamat wird durch Chlorhuminsäure bei 70° Stickstoff entwickelt.

Die Chlorhuminsäure wurde in 7 Präparaten hergestellt, die in ihren Analysenwerten, trotz möglichster Variation in Temperatur, Art und Dauer der Chlorierung übereinstimmten, z. B.:

0,2931 g Subst.: 0,3233 g CO_2, 0,0392 g H_2O. — 0,2636 g Subst.: 0,4749 g AgCl. — 0,3354 g Subst.: 16,6 g Phenol (K = 75), Δ = 0,37°. — 0,2815 g Subst.: 9,5 g Phenol, Δ = 0,56°.

$C_{10}H_5O_6Cl_5$	Ber. C 30,15	H 1,26	Cl 44,55	Mol.-Gew. 398	
	Gef. „ 30,09	„ 1,49	„ 44,56	„	410, 397.

II. *Einwirkung von Chlor auf natürliche Huminsäuren.*

Chlor wirkt auf natürliche Huminsäuren ganz analog ein, wie auf Phenol-Huminsäuren, jedoch erfolgt die Chlorierung langsamer.[2]) Die Chlorierung kann genau nach vorstehend beschriebener Methode vorgenommen werden, erfordert dann aber längere Einwirkung des Halogens. Schneller wird chloriert unter der kombinierten Einwirkung von Chlorgas mit Kaliumchlorat und Salzsäure:

Huminsäure aus Braunkohle[3]) wird aus ihrer alka-

[1]) H. **69**, 390 (1910).

[2]) Vgl. S. 181.

[3]) Dargestellt nach S. 159.

Digitized by Google

lischen Lösung durch Salzsäure ausgefällt und mehrfach abdekantiert. Zu der Aufschwemmung gibt man Kaliumchlorat und Salzsäure, bis Chlorentwicklung gerade bemerkbar zu werden beginnt und leitet nun Chlorgas so langsam ein, daß Überschäumen vermieden wird. Auch hier müssen Licht und Luft ausgeschlossen bleiben. Gelegentlich werden Kaliumchlorat und Salzsäure frisch hinzugefügt und die ganze Behandlung so lange fortgesetzt, bis die Farbe der Huminsäure sich zu gelb aufgehellt hat und eine Probe sich größtenteils in Äther löst, was meist nach etwa 7 Tagen der Chlorierung erreicht ist. Dann überläßt man das Gemisch noch einige Tage sich selbst, entfernt schließlich überschüssiges Chlor durch einen Luftstrom und schüttelt mit Äther aus, wobei nur geringe Mengen unangegriffener Huminsäure und Aschenbestandteile ungelöst zurückbleiben dürfen. Die orange bis rot gefärbte ätherische Schicht wird abgetrennt, getrocknet und weiterbehandelt, wie bei Chlorierung der Phenol-Huminsäure beschrieben.

Die Eigenschaften der natürlichen Chlorhuminsäure sind genau dieselben, wie die des synthetischen Chlorproduktes. Insbesondere löst sie sich spielend leicht in Äther und Phenol, sie spaltet beim Erhitzen mit Wasser Kohlendioxyd ab, sie zerfällt unter der Einwirkung von Alkali.

0,1642 g Subst.: 0,1991 g CO_2, 0,0242 g H_2O. — 0,1782 g Subst.: 0,3044 g AgCl. — 0,1593 g Subst.: 2,5 ccm N bei 20° und 755 mm. — 0,1974 g Subst.: 16,95 g Phenol (K = 73,75), Δ = 0,23°. — 0,2401 g Subst.: 16,83 g Phenol, Δ = 0,255°.

Gef. C 33,08 H 1,65 Cl 42,26 N 1,81 Mol.-Gew. 373, 413.

Das Präparat ist frei von Aschenbestandteilen.

III. *Einwirkung von Chlor auf Kohlehydrat-Huminsäuren.*

Huminsäuren aus Kohlehydraten nehmen sehr viel leichter und glatter Chlor auf, als die natürlichen oder Phenol-Huminsäuren. Die Chlorierung kann durch Chlor-

Digitized by Google

gas oder durch Kaliumchlorat und Salzsäure oder in Kombination von beidem erfolgen, sie führt stets zu dem gleichen Endprodukt.

Chlorhuminsäure, $(C_{21}H_{21}O_{13}Cl_4)_x$.

Frisch dargestellte Huminsäure aus Rohrzucker[1]) wird so oft mit Wasser durchgerührt und nach dem Absitzen dekantiert, bis die überstehende Flüssigkeit nur noch wenig Schwefelsäure enthält, dann wird bei Zimmertemperatur Chlor in langsamem Strome eingeleitet. Der Niederschlag wird braun, orange, schließlich blaßgelb; nach 24 Stunden wird die Chlorierung unterbrochen, Luft durch die Flüssigkeit gesaugt, dann möglichst schnell filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen (wobei der Niederschlag ständig mit Wasser überdeckt sein muß[2]), bis das Filtrat frei von Schwefelsäure ist; Spuren von Chlor schaden nicht. Der Niederschlag wird schnell zwischen mehrfach gewechseltem Filtrierpapier abgepreßt, in möglichst wenig absolutem Alkohol von 40° aufgenommen, die Lösung schnell filtriert und das Filtrat unter Umrühren mit der zehnfachen Menge absolutem Äther versetzt. Das Chlorprodukt scheidet sich in hellfarbigen Flocken aus, die sich schnell absetzen. Sobald die überstehende Flüssigkeit einigermaßen klar geworden ist, wird sie abgehebert und durch frischen Äther ersetzt. Schnelligkeit des Arbeitens ist auch hierbei Erfordernis, weil unter dem Einfluß des noch vorhandenen Wassers leicht Verharzung eintritt. Nach 4—6maligem Dekantieren ist diese Gefahr beseitigt, es kann auf gehärtetem Papier filtriert und mit absolutem Äther ausgewaschen werden. Dann wird sofort im Vakuum über Schwefelsäure vorgetrocknet und schließlich das Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 66° (Methylalkohol) zwei Tage lang fortgesetzt. Es wird ein weißlich gelbes, amorphes, leicht

[1]) Vgl. S. 145.

[2]) Der noch feuchte Niederschlag zersetzt sich an der Luft.

Digitized by Google

staubfein zu zerreibendes Pulver erhalten. Ausbeute 30—40 Proz. des Ausgangsmaterials.

Die Kohlehydrat-Chlorhuminsäure zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei etwa 150° und verbrennt bei höherer Temperatur; an Luft und Licht ist sie beständig, wenn einmal getrocknet. Sie ist in feuchtem Zustand gut in Alkohol und Alkalien, wenig in Aceton und heißem Eisessig löslich, unlöslich in Wasser und in sonstigen organischen Lösungsmitteln. In Äther und Phenol ist sie ganz unlöslich, worin sie sich von den Chlorprodukten der anderen Klassen von Huminsäuren unterscheidet. Sie ist gegen starkes Alkali ziemlich beständig, erst beim Kochen mit starker Kalilauge tritt langsame Zersetzung ein. Beim Kochen mit Wasser erfolgt keine Abspaltung von Kohlendioxyd.

Die alkoholische Lösung der Chlorhuminsäure wird durch manche Elektrolyte ausgeflockt.

Es wurden 3 Präparate hergestellt und dabei Art und Dauer der Chlorierung in weiten Grenzen variiert. Lang andauernde intensive Chlorierung erhöht den Chlorgehalt des Endproduktes nicht; die Präparate ergaben übereinstimmende Analysenwerte, z. B.:

0,2498 g Subst.: 0,3712 g CO_2, 0,0707 g H_2O. — 0,2461 g Subst.: 0,2267 g AgCl.

$C_{21}H_{21}O_{13}Cl_4$	Ber.	C	40,46	H	3,40	Cl 22,76
	Gef.	„	40,54	„	3,17	„ 22,79.

Digitized by Google

Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen.

Erste Abhandlung.

Reduktion von Amiden und Oxydation von Aminen[1]);

von *Karl Kindler*.

(Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg.)

[Eingelaufen am 6. März 1923.]

Versuche über die Reduktion von Amiden und Thiamiden zu Aminen und umgekehrt die Rückverwandlung von Aminen in Amide und Thiamide haben zu folgender vielleicht auch für die Biochemie bedeutungsvollen Erkenntnis geführt: Bei den beiderseitigen Verwandlungen treten Amino-carbinole als Zwischenprodukte auf.

Dieses Resultat ist die Frucht einer eingehenden Beschäftigung mit der wohl bisher zu wenig erforschten Klasse der Thiamide. Bei ihrer Untersuchung gelang es mir, den Vorgang bei der Bildung von Thiamiden, sowohl aus Nitrilen und Schwefelwasserstoff wie aus Amiden und Phosphorpentasulfid, völlig aufzuklären.

Der gewonnene Einblick in diese Bildungsweisen ist nicht ohne Bedeutung für die präparative Chemie geblieben. Durch ihn werden nämlich eine ganze Reihe von solchen Stoffen leicht zugänglich, die zum Aufbau physiologisch und pharmakologisch wichtiger Basen, z. B. des Hordenins und Hydrastinins dienen können.

I. Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Thiamiden aus Nitrilen und Schwefelwasserstoff.

Es ist bekannt, daß die Addition von Schwefelwasserstoff an Nitrile, deren CN-Gruppe keinem ungesättigten Rest, z. B. C_6H_5 oder CN, benachbart ist, erst nach Zusatz von Ammoniumbisulfid erfolgt. So berichtet be-

[1]) Die vorliegende Abhandlung stellt die Habilitationsschrift des Verfassers dar.

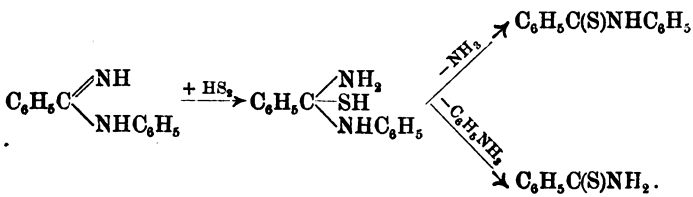
Digitized by Google

reits Bernthsen[1]), daß Benzylcyanid selbst bei sehr langem Behandeln mit Schwefelwasserstoff kein Thiamid liefert, wohl aber nach Hinzufügen von Ammoniak, das natürlich durch den überschüssigen Schwefelwasserstoff sofort in Ammoniumbisulfid übergeht. Die Beschleunigung dieser offenbar an sich äußerst träge verlaufenden Addition durch NH_4HS kann man auf zweifache Weise deuten:

Bei einer Dissoziation des NH_4HS in NH_3 und H_2S wäre eventuell ein intermediäres Auftreten von Amidinen möglich, die sich ihrerseits leicht[2]) mit Schwefelwasserstoff zu Thiamiden umsetzen würden:

$$RC{=}N \xrightarrow{+NH_3} RC:(NH)\,.\,NH_2 \xrightarrow{+H_2S} RC:(S)NH_2 + NH_3.$$

Diese Reaktionsfolge scheidet aus, da ich auch dann nur Thiamide von der allgemeinen Formel $RCSNH_2$ erhielt, wenn ich an die Stelle des Ammoniumbisulfids dessen Alkylderivate setzte. Wären bei dieser Versuchsanordnung Amidine als Zwischenprodukte aufgetreten, so hätten sich auch N-Alkylthiamide bilden müssen; denn nach Bernthsen[2]) wirkt Schwefelwasserstoff beispielsweise auf Benzenyl-monophenyl-amidin folgendermaßen ein:

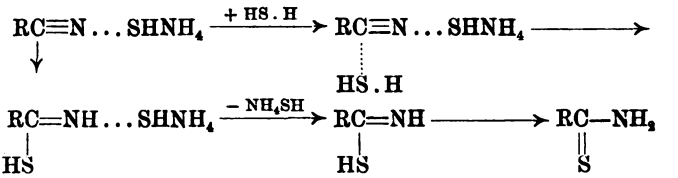


Da Amidine als intermediäre Reaktionsprodukte ausscheiden, so liegt es nahe, die Beschleunigung durch Ammoniumbisulfid auf das Auftreten von Verbindungen höherer Ordnung zurückzuführen:

---

[1]) A. **184**, 292 (1877).
[2]) A. **192**, 29 (1878).

Digitized by Google



Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß nach meinen Beobachtungen *Alkalibisulfide* an die Stelle des Ammoniumbisulfids treten können. Und zwar wirken jene noch stärker beschleunigend. — Quantitativ verläuft allerdings die Bildung der Thiamide selten, weil die Bisulfide, wie ich nachweisen konnte, auch umgekehrt die Herstellung eines beweglichan Gleichgewichtes

$$RCN + H_2S \rightleftarrows RCSNH_2$$

herbeiführen.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Addition von Selenwasserstoff, indem bei Gegenwart von sauren Alkaliseleniden die bisher nicht zugänglichen *Selenamide*[1]) der aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Reihe entstehen.

II. Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Thiamiden aus Amiden und Phosphorpentasulfid.

Läßt man nach dem Vorgange von A. W. Hofmann[2]) Phosphorpentasulfid auf N-Dimetyl-benzamid einwirken so beobachtet man, gleichgültig ob in Äther, Benzol oder Xylol gearbeitet wird, deutlich zwei Phasen: Das feste Phosphorpentasulfid verwandelt sich durch Berührung mit der kalten farblosen Auflösung des Amids in eine harzige Masse. Erwärmt man nun das Reaktionsgemisch, so tritt Gelbfärbung ein.

Versuche zur Klärung dieser Verhältnisse führten zu dem Resultat, daß in der ersten Phase sich ein Additionsprodukt aus einem Molekül Phosphorpentasulfid

[1]) Näheres hierüber siehe W. Becker u. J. Meyer, B. 37, 2550 (1904).

[2]) B. 11, 338 (1878).

Digitized by Google

und zwei Molekülen Amid bildet, und daß in der zweiten Phase, nachdem Sauerstoff und Schwefel ihre Plätze getauscht haben, der Zerfall unter Bildung des gelb gefärbten löslichen N-Dimethyl-thiobenzamids eintritt. Was die Formulierung jener Additionsprodukte angeht, so dürfte hier, entsprechend der Auffassung von P. Pfeiffer[1]) über den Bau von Molekülverbindungen phosphorhaltiger Produkte, die Verknüpfung zwischen dem Phosphor- und dem Sauerstoffatome erfolgen:

$$R(H_2N)C:O\ldots(S_2)P.S.P(S_2)\ldots O:C(NH_2)R.$$

Sicherlich ist die Natur des Lösungsmittels für die Bildung der primären Additionsprodukte und ebenso für ihren Zerfall von Bedeutung. So wurden besonders beim Arbeiten in Xylol, und zwar bei Gegenwart von Kaliumsulfid[2]), recht günstige Resultate erzielt. Selbst Amide mit Alkoxy-gruppen im Molekül gehen ohne Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf den ätherartig gebundenen Sauerstoff in Thiamide über. Nach den Angaben der Literatur hätte man den Ersatz auch dieses Sauerstoffatoms durch Schwefel erwarten sollen. Ich habe aber die Angabe[3]) über die Verwandlung des Diäthyläthers in das Sulfid nicht bestätigen können. Auch das Anisol wurde nicht verändert.

III. Reaktionsmechanismus bei der Reduktion von Amiden und der Oxydation von Aminen.

1. *Reduktion von Amiden zu Aminen*: Bei der Reduktion des Amids der Phenylessigsäure mittels Natrium und Amylalkohol machte ich die überraschende Beobachtung, daß außer dem erwarteten *β-Phenyläthylamin* auch

[1]) „Organische Molekülverbindungen" v. P. Pfeiffer (Stuttgart 1922, Verl. F. Enke) S. 156.

[2]) Auf die noch nicht völlig geklärte Rolle, die das Kaliumsulfid bei dieser Reaktion spielt und auf die Tatsache, daß man mit weniger P_2S_5 auskommt, als der Formel der Additionsverbindung nach erforderlich ist, werde ich später in anderem Zusammenhange zurückkommen.

[3]) Kekulé, A. 90, 311 (1854).

Digitized by Google

in geringer Menge *Di-(β-Phenyläthyl)-amin* entstand. In entsprechender Weise konnte ich bei Thiamiden der allgemeinen Formel $RCS.NH_2$ durch Reduktion in ätherischer oder alkoholischer Lösung mittels Aluminiumamalgam und Wasser neben primären Aminen sekundäre und zuweilen sogar tertiäre erhalten.

Man hat es in den erwähnten Fällen offenbar mit einer Komplikation der Vorgänge

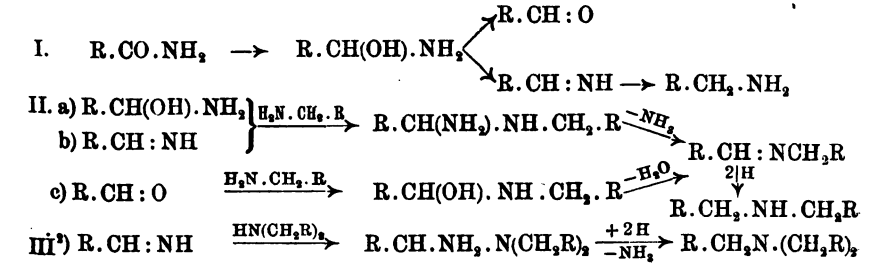
$$RCO.NH_2 + 4H = RCH_2.NH_2 + H_2O$$
$$RCS.NH_2 + 4H = RCH_2.NH_2 + H_2S$$

durch das intermediäre Auftreten eines Amino-carbinols oder eines Amino-thioalkohols zu tun:

$$RCO.NH_2 + 2H = RCH(OH)NH_2$$
$$RCS.NH_2 + 2H = RCH(SH)NH_2.$$

Diese gehen entweder direkt oder nach vorangegangener Umwandlung in ein Aldim oder einen Aldehyd mit bereits entstandenem primären Amin Verbindungen ein, deren Reduktion zu einem sekundären Amin führt, mit dem sich der Vorgang unter Bildung eines tertiären Amins wiederholt.

Man hat also für die Reduktion eines primären Säureamids[1]) folgendes Schema:



Für den Fall der Reduktion eines Thiamids $RCSNH_2$

---

[1]) Die Verhältnisse bei der Reduktion von N-alkylierten Säureamiden werden erst auf Seite 192 geschildert.

[2]) Aus IIa und c erfolgt der Übergang zum tertiären Amin in analoger Weise.

Digitized by Google

gilt das entsprechende Schema;[1]) es sind für die Sauerstoffatome die Schwefelatome einzusetzen; nur kann infolge Hydrolyse statt RCHS auch RCHO auftreten.

Für den dargelegten Reaktionsmechanismus sprechen folgende von mir aufgefundene Tatsachen:

1. Die Bildung von sekundärem und tertiärem Amin bei der Reduktion von Thiamiden der allgemeinen Formel $RCSNH_2$ bleibt beim Arbeiten unter sauren Versuchsbedingungen aus. Hierbei wandeln sich die Aminothioalkohole, je nachdem die Tendenz zu ihrer Spaltung durch die wäßrige Säure oder die Tendenz zu ihrer Reduktion überwiegt, in Aldehyde oder primäre Amine um. So geht Thiobenzamid bei der Reduktion mit Eisen und verdünnter Essigsäure quantitativ in Benzaldehyd über. (Siehe unten Seite 215.) Die Reduktion des Thiamids der Phenylessigsäure, die unter neutralen Versuchsbedingungen (Aluminiumamalgam) neben β-Phenyläthylamin 66 Proz. des sekundären Amins, nämlich Di-[β-Phenyläthyl]-amin, liefert, ergibt bei der Reduktion in salzsaurer Lösung (Elektrolyse) an Basen nur jenes primäre Amin, das als Chlorhydrat gebunden wird und sich daher nicht im Sinne obigen Schemas (II) betätigen kann. (Siehe unten S. 214.)

2. Setzt man bei der Reduktion des eben erwähnten Thiamids der Phenylessigsäure mit Aluminiumamalgam von vornherein Äthyl- oder Dimethylamin hinzu, so treten auch diese Amine in Wechselwirkung mit den Zwischenprodukten unter Bildung von N-Äthyl- oder N-Dimethyl-β-Phenyläthylamin. (Siehe unten S. 216—219.)

Wie bei der Reduktion von Amiden der allgemeinen Formeln $RCONH_2$ und $RCSNH_2$, so stellen auch bei der analogen Umsetzung der entsprechenden N-monoalkylierten

[1]) Auch die bei der Reduktion der Nitrile oft beobachtete Bildung von sekundärem und tertiärem Amin neben primärem läßt sich, wenigstens in vielen Fällen, analog erklären. Hier kommen jedoch als Zwischenprodukte nur Aldime und Aldehyde in Betracht. Näheres siehe: Inaugural-Dissertation von W. Dehn, Hamburg 1922.

Digitized by Google

und N-dialkylierten Säureamide die Amino-carbinole und Amino-thioalkohole die ersten Zwischenprodukte dar.

Hier wird meine Auffassung durch folgende Beobachtungen gestützt: Bei der elektrolytischen Reduktion von N-alkylierten Thiamiden in schwefelsaurer Lösung entstanden neben den erwarteten Aminen auch Aldehyde und bei den N-mono-alkylierten Schwefelverbindungen auch N-Alkyl-aldime. (Siehe unten S. 221). Die Bildung dieser Nebenprodukte wurde mit steigender Stromdichte, infolge der Zunahme der Reduktionskraft, geringer. (Siehe S. 220). Unter neutralen Versuchsbedingungen[1]), d. h. bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam konnte ich das Auftreten solcher Nebenprodukte überhaupt nicht feststellen, ein Zeichen dafür, daß hier die Neigung der intermediär gebildeten Amino-thioalkohole, in einen Aldehyd überzugehen, außerordentlich gering ist.

Bei der Reduktion von N-Monoalkyl-thiamiden mit Aluminiumamalgam konnte ich die theoretisch mögliche Umsetzung der Zwischenprodukte, entsprechend dem Schema III auf Seite 191, unter Bildung tertiären Amins nicht beobachten. Zweifellos verläuft diese Reaktion sehr träge. Dafür spricht auch die Tatsache, daß man bei der Reduktion der am Stickstoff nicht alkylierten Thiamide neben viel sekundärer Base entweder keine oder nur geringe Mengen tertiäre erhielt.

2. *Oxydation von Aminen zu Amiden*: Wie bei der Reduktion von Amiden und Thiamiden zu Aminen, so treten umgekehrt bei der *Oxydation der Amine zu Amiden oder Thiamiden* gleichfalls *Amino-carbinole oder Aminothioalkohole als Zwischenprodukte* auf. Es gelten also die Beziehungen:

$$RCH_2NH_2 \underset{2H}{\overset{O}{\rightleftarrows}} RCH(OH)NH_2 \underset{2H}{\overset{O}{\rightleftarrows}} RCO.NH_2$$

$$RCH_2.NH_2 \underset{2H}{\overset{S}{\rightleftarrows}} RCH(SH)NH_2 \underset{2H}{\overset{S}{\rightleftarrows}} RCS.NH_2.$$

[1]) Auf die bei diesen Umsetzungen beobachteten Zusammenhänge zwischen Reduktionsgeschwindigkeit und Natur der am C- und N-Atome der Aminogruppe haftenden Alkyle komme ich später in anderem Zusammenhange zurück.

Digitized by Google

Eine Oxydation von Aminen zu Amiden wurde, soweit ich sehe, bisher nie durchgeführt. Allerdings haben Bamberger und Scheutz[1]) bei der Einwirkung einer neutralen Lösung des Caroschen Reagenzes auf Benzylamin eine geringe Menge weißer Krystallnadeln erhalten, die mit Natronlauge Ammoniak entwickelten und „vielleicht Benzamid" waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 110° (statt 128°) „konnte aber wegen Substanzmangel nicht auf Konstanz geprüft werden".

Die Oxydation von Benzylamin zu Benzamid gelingt nunmehr mit kalter normaler Permanganatlösung.

Weit leichter als zu Amiden kann man ausgehend von Aminen zu Thiamiden gelangen und zwar auf dem von O. Wallach[2]) aufgefundenen Wege. Nach dieser schönen Methode werden die Basen mit Schwefel erhitzt, wodurch nicht nur primäre und sekundäre, sondern, wie ich durch einen Versuch mit N-Dimethyl-benzylamin feststellte, auch *tertiäre* Amine in Thiamide übergehen. Da bei dem letzten Vorgang Aldoxime, deren Umwandlung in Amide durch Beckmannsche Umlagerung denkbar wäre, als Zwischenprodukte ausscheiden, gilt das gleiche zweifellos auch für die angedeuteten Umsetzungen der primären und sekundären Basen. Denn es liegt kein Grund vor, für letztere einen besonderen Reaktionsmechanismus anzunehmen. — Auch bei der ohne Wärmezufuhr vorgenommenen Oxydation des Benzylamins zu Benzamid mittels Kaliumpermanganat kann Benzaldoxim nicht intermediär aufgetreten sein, da die analoge Umsetzung bei Wasserbadtemperatur nur Benzoesäure und Ammoniak, aber keine organischen Stickstoffsauerstoffverbindungen lieferte und keine Salpetrigsäure oder Salpetersäure.

Zur Klärung der bei der Überführung von Aminen in Thiamide sich abspielenden Vorgänge scheint die Tatsache zu dienen, daß diese Umwandlung *nur bei Aryl-*

[1]) B. **34**, 2268 (1901).
[2]) A. **259**, 300 (1890).

Digitized by Google

methylaminen gelang. Der tiefere Grund für diese Erscheinung ist wohl der, daß der stark gelockerte Wasserstoff dieser Verbindungsklasse bei der Reaktionsabwicklung eine Rolle spielt. Es wird entweder der Schwefel der primär entstehenden Aminsulfide sich zwischen das Kohlenstoffatom der Methylengruppe und eines ihrer stark beweglichen Wasserstoffatome einschalten

$$ArCH_2.NH_2:S \longrightarrow ArCHSH.NH_2 \xrightarrow{-H_2S} ArCH{=}NH$$

oder aber eine Aufrichtung der N=S-Gruppe durch eines der erwähnten H-Atome eintreten:

$$ArCH_2.\underset{\underset{S}{\|}}{NH_2} \longrightarrow ArCH{=}\underset{\underset{SH}{|}}{NH_2} \longrightarrow ArCH{=}NH.H_2S$$

Aldim-sulfydrat.

Denkt man sich voranstehende Reaktionsfolge auf sekundäre und tertiäre Amine übertragen, so sieht man, daß bei den letzten ein Übergang in Aldime unmöglich ist.

Dem Schwefel ganz entsprechend wird der Sauerstoff auf Aryl-methylamine einwirken.

Im besten Einklang mit dem geschilderten Mechanismus bei der oxydativen Umwandlung von Aminen in Amide und Thiamide steht die Tatsache, das H. Pickard und W. Carter[1]) Amino-carbinole, wie sie beim Zusammentreffen von Aldehyden mit Ammoniak oder Aminen auftreten, zu Amiden oxydieren konnten und daß, nach meinen Versuchen, sowohl *Aldime* wie *Amino-carbinole* durch Erhitzen mit Schwefel Thiamide liefern. Diese Bildung eines Thiamids aus einem Amino-alkohol ist also nicht etwa eine Dehydrierung des sekundären Alkohols

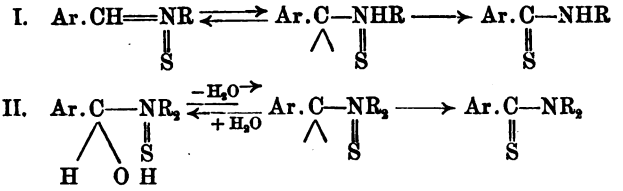
$$R.CH(OH)NR_2 + S = R.CO.NR_2 + H_2S,$$

weil die bei einer derartigen Dehydrierung intermediär auftretenden Amide unter den gewählten Reaktionsbedingungen sich mit Schwefel nicht zu Thiamiden umzusetzen vermögen. Man muß daher sowohl bei dem Wege über die Amino-carbinole wie bei dem Wege über die Aldime hinweg die Anlagerung des Schwefels an den Stickstoff, die Umformung dieser Anlagerungsprodukte

[1]) Soc. 79, 520 (1901); C. 1901, I, 999.

Digitized by Google

zu Verbindungen mit zweiwertigen Kohlenstoffatomen[1]) und endlich die Wanderung des Schwefels vom Stickstoff an das zweiwertige Kohlenstoffatom annehmen, Vorgänge die durch folgende Bilder sich wiedergeben lassen:



Zur weiteren Prüfung dieser Anschauungen studierte ich den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung des Schwefels auf die Produkte aus Ketonen und Aminen mit folgendem überraschenden Ergebnis: Acetophenon gibt mit Methylamin und Schwefel das N-Methyl-thiamid der Phenylessigsäure und mit Dimethylamin das entsprechende N-Dimethyl-thiamid:

$$C_6H_5COCH_3 \begin{cases} \rightarrow C_6H_5.CH_2.CSNHCH_3 \\ \rightarrow C_6H_5.CH_2.CSN(CH_3)_2 \end{cases}.$$

Es hat demnach eine Alkylwanderung[2]) stattgefunden. Sie kann ich nur durch die Annahmen erklären, daß sich aus dem intermediär auftretenden Hydramin oder Ketimin durch Anlagerung eines Atoms Schwefel an den Stickstoff ein Aminsulfid bildet, daß dann im Falle des Hydramins unter Wasserabspaltung, im Falle des Ketimins unter Wanderung eines Wasserstoffatoms ein Äthylen-

---

[1]) Ähnliche Radikale nehmen Steinkopf u. Wolfram [A. 430, 133 (1923)] als Zwischenprodukte bei der Reduktion des Benzaldehyds an:

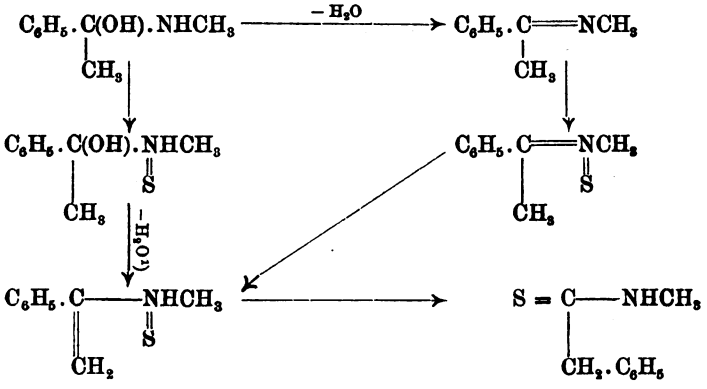
$$C_6H_5CHO \xrightarrow{+2H} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH<.$$

Ihre Vermutung stützen sie auf die Tatsache, daß sowohl bei der Reduktion von Benzaldehyd, wie bei der Einwirkung von salzsaurer, alkoholischer Chlorzinklösung auf Benzylalkohol Stilben auftritt.

[2]) Diese merkwürdige Wanderung einer Alkylgruppe gibt vielleicht die Erklärung für die von Willgerodt [B. 21, 534 (1888)] bei der Einwirkung von wäßrigem, gelben Schwefelammonium auf Acetophenon beobachtete Bildung von Phenylessigsäure und Phenylacetamid. Ich bin mit der Aufklärung der Willgerodtschen Reaktion beschäftigt.

Digitized by Google

derivat entsteht und daß dieses endlich durch Wanderung des Schwefels vom Stickstoff zum benachbarten Kohlenstoff und durch nachfolgende Wanderung des Phenyls in ein Thiamid der Phenylessigsäure übergeht:



IV. Bedeutung für die Biochemie.

Hypothese über die Bildung von Aminen und Amiden in der Pflanzenzelle: Nach dem Voranstehenden sind die Amino-carbinole die ersten Zwischenprodukte bei der Reduktion von Säureamiden zu Aminen und umgekehrt bei der Oxydation von Aminen zu Säureamiden.

Diese experimentell festgelegte allgemeine Bedeutung eines Amino-carbinols besteht meines Erachtens auch für die Vorgänge in der Pflanzenzelle.

Diese Annahme hat bereits Pictet[2]) für den speziellen Fall der Entstehung von N-Methyl-aminen gemacht. Denn nach seiner Ansicht methyliert die Pflanze mittelst Formaldehyds, was nur über Amino-carbinole hinweg möglich ist:

$$R_2NH + HCH{=}O = HCH(OH)NR_2$$
$$HCH(OH)NR_2 + 2H = CH_3{-}NR_2 + H_2O$$

Man wird nicht fehl gehen in der Annahme, daß auch andere Aldehyde als der Formaldehyd dem gleichen

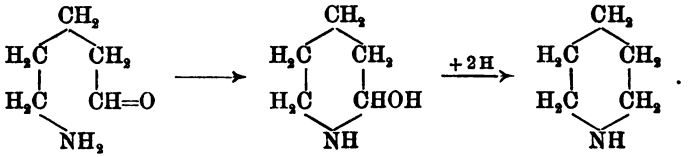
[1]) Eine ähnliche Wasserabspaltung tritt nach Clemmensen [B. **46**, 1838 (1913)] bei der Reduktion von Acetophenon auf:

$$C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{+2H} C_6H_5CH(OH)CH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH = CH_2.$$

[2]) Arch. Sc. phys. nat. Geneve [4] **19**, 329; C. **1905**, I, 1605.

Digitized by Google

Schicksal verfallen. Ja, es könnten die Amino- und Aldehydgruppe dem gleichen Molekül angehören, wie das Beispiel der hypothetischen Bildung von Piperidin aus δ-Amino-valeraldehyd[1]) erläutern möge:



Fragt man sich nach dem Ursprung dieser Aldehyde[2]), so können sie durch Reduktion von Aminen und durch Oxydation von Amiden, und zwar wieder über Amino-carbinole hinweg, entsprechend den auf S. 191 und 193 gegebenen Formelbildern, entstanden sein. Dabei werden diese Amino-carbinole ihrerseits entweder direkt in den Aldehyd verwandelt oder indirekt über das Aldim hinweg.

Wie bei der oben dargelegten Bildung von Aminen, so werden auch bei der Phyto-oxydation von Aminen zu Amiden Amino-carbinole gemäß Schema auf S. 193 als Zwischenprodukte anzunehmen sein. Hier treten jene Komplikationen von S. 191 auf, indem Amino-carbinole (oder deren Umwandlungsprodukte, nämlich die Aldime oder die Aldehyde) in Reaktion treten mit Aminen, Aminosäuren oder α-Amino-aldehyden.

Für meine Hypothese spricht ein Tierversuch. R. Cohn[3]) beobachtete nämlich, daß im Harn von Hunden nach der Verabfolgung von Benzaldehyd größere Mengen Benzamid auftreten als bei der Verfütterung von benzoesaurem Ammonium. Dieses Resultat wäre unverständlich, führte man, wie es Cohn diskutiert, die Bildung von Benzamid auf die Wasserabspaltung aus Ammoniumbenzoat zurück, während es durch meine Hypothese leicht erklärbar ist.

[1]) Seine Bildung kann durch Oxydation von Lysin erfolgen.

[2]) Außer bei den angeführten Vorgängen bilden sich in der Pflanzenzelle bei den meisten Auf- und Abbauprozessen Aldehyde, die natürlich auch zur Bildung von Aminoalkoholen dienen können.

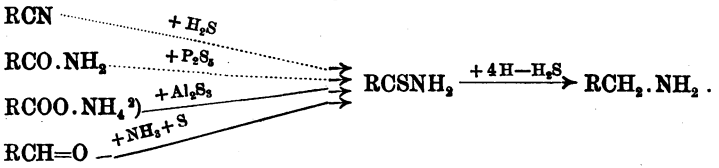
[3]) Z. physiol. Ch. 14, 203 (1890).

Digitized by Google

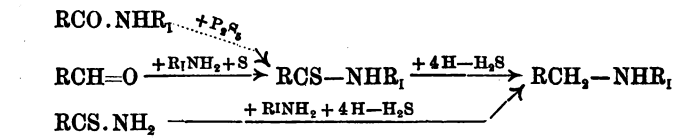
V. Anwendung für Zwecke der präparativen Chemie.

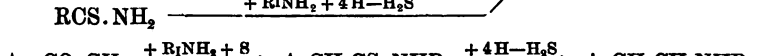
Durch die Klärung der Vorgänge bei der Darstellung und Reduktion der Thiamide[1]) eröffnen sich bequeme Wege zur Bereitung wertvoller Basen aus leicht zugänglichen chemischen Verbindungen. In der nachstehenden Zusammenstellung sind die neuen Wege durch einen Pfeil mit ausgezogener Linie und Verbesserungen bekannter Wege durch Pfeile mit punktierter Linie angegeben:

1. Darstellung primärer Amine:

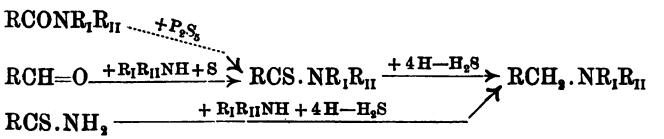


2. Darstellung sekundärer Amine:





3. Darstellung tertiärer Amine:



Wie sich aus den voraufgegangenen Darlegungen ergibt, beruht der Vorteil der Verwendung der Thiamide an Stelle der Säureamide auf der leichten Ersetzbarkeit des Schwefels durch Wasserstoff sowohl unter neutralen wie sauren Reaktionsbedingungen.

---

[1]) Nebenbei sei auf die glatte Verseifbarkeit der Thiamide aufmerksam gemacht. Das ist von Bedeutung bei der Umwandlung von Arylmethylketonen in Arylessigsäuren.

[2]) Siehe hierzu: K. Kindler u. F. Finndorf, B. **54**, 1079 (1921).

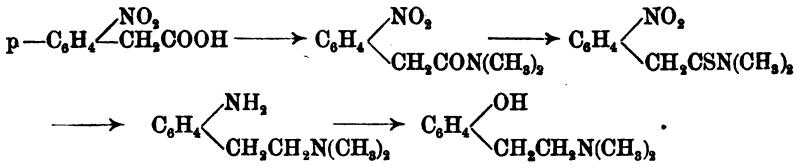
Digitized by Google

Um wie viel einfacher sich bei Beschreitung obiger Wege der Aufbau physiologisch und pharmakologisch wichtiger Stoffe gestalten kann, konnte ich an der Synthese des *Hordenins* und *Hydrastinins* zeigen.

Synthese des Hordenins.

Das Hordenin ist ein pharmakologisch höchst wertvolles Alkaloid; es wird gegen Hypochlorhydrie, Asystolie, Diarrhoe in heißen Ländern, Säuglingsdiarrhoe und Dysenterie angewandt. Man erhält es aus den Keimen der Gerste mit einer Ausbeute von etwa 0,1 Proz. Bei der geringen Verbreitung des Hordenins ist es verständlich, daß man es bald nach seiner Entdeckung zu synthetisieren versuchte. Über die dabei eingeschlagenen Wege erhält man eine Übersicht durch die Arbeit von E. Späth und Ph. Sobel[1]) über „Neue Synthesen des Hordenins". Aus dieser Abhandlung ist zu ersehen, wie schwierig die Darstellung des Hordenins bisher war.

Der Aufbau gelang mir mit nahezu quantitativen Ausbeuten ausgehend von der p-Nitrophenylessigsäure auf dem im Versuchsteil beschriebenen, nachstehend skizzierten Wege:



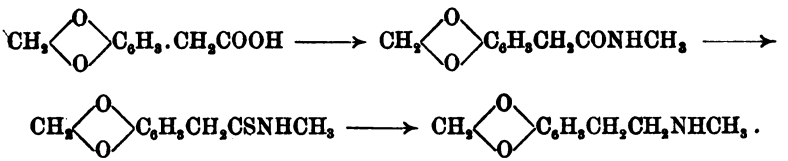
Synthese des Hydrastinins.

Für die praktische Darstellung des Hydrastinins, das als bestes Mittel gegen Blutungen innerer Organe außerordentlich geschätzt wird, fehlt es noch an einem brauchbaren Verfahren. Zwar läßt sich nach den Angaben von H. Decker und P. Becker[2]) N-Methyl-homopiperonylamin über das Formyl-methyl-homo-piperonylamin hinweg recht glatt in das Hydrastinin verwandeln; aber das genannte Ausgangsmaterial war keineswegs ein

[1]) M. 41, 77 (1920).
[2]) A. 395, 332 (1913).

Digitized by Google

leicht zugänglicher Körper. Geht man nun, wie ich fand, von der Homo-piperonylsäure aus — sie ist aus dem in der Natur weit verbreiteten Safrol nach W. Semmler und K. Bartelt[1]) mit Hilfe von Ozon leicht darstellbar — und wendet die oben angegebene Methode zur Darstellung von sekundären Aminen an, so gelangt man, über ein Methylamid und weiter über ein Thiomethylamid, zu jenem N-Methyl-homo-piperonylamin, jeweils mit 80 bis 90 Proz. Ausbeute:



Experimenteller Teil.

I. Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Thiamiden aus Nitrilen und Schwefelwasserstoff.

[Mitbearbeitet von *F. Burghard.*[1])]

Katalytische Wirkung des N-Dimethyl-ammoniumbisulfids bei der Addition von H_2S an Benzonitril.

Eine 1-prozentige alkoholische Lösung von Dimethylamin wurde nach Zugabe von 5 g Benzonitril bei etwa -10^0 mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das Reaktionsgemisch 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 80 bis 90^0 erwärmt. Nach dem Abdunsten des Alkohols unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Äther extrahiert und die so erhaltene Lösung einige Male mit verdünnter Salzsäure und schließlich mehrfach mit Wasser gewaschen. Beim Eindunsten der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung erhält man nur Thiobenzamid vom geforderten Schmelzpunkt (115—116^0). Ausbeute quantitativ.

---

[1]) B. 41, 2751 (1908).

[1]) Näheres über obiges Thema bringt die demnächst erscheinende Inaug.-Diss. von F. Burghard.

Digitized by Google

Katalytische Wirkung der Alkalibisulfide bei der Addition von H_2S an Benzylcyanid.

Um nicht nur den Nachweis zu erbringen, daß Alkalibisulfide bei obiger Reaktion als Katalysatoren fungieren können, sondern um auch ihre Wirksamkeit mit der von sauren Sulfiden des Ammoniaks und der Amine zu vergleichen, wählte ich, unter ganz gleichen Reaktionsbedingungen, je 0,02 Mol. der in Frage kommenden sauren Sulfide als Schwefelwasserstoffüberträger. Gleichzeitig setzte ich auch einen Versuch ohne Katalysator an.

Je 100 ccm Alkohol, die 0,02 Mol Ammoniak oder Dimethylamin, bzw. 0,02 Mol. Natrium- oder Kaliumäthylat gelöst enthielten, wurden bei — 10° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Diese Lösungen wurden nach Zugabe von je 4 g Benzylcyanid $1^1/_2$ Tag auf 70° erwärmt. — Bei der Aufarbeitung wurde zunächst ganz so wie bei dem voranstehenden Versuche verfahren. Der schließlich beim Eindunsten der ätherischen Lösung erhaltene Rückstand stellt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Benzol reines Phenylthioacetamid (Schmelzp. 97—98°) dar. Aus der benzolischen Mutterlauge können mit Hilfe von Petroläther weitere Mengen Thiamid gefällt werden. Die erzielten Ausbeuten sind aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen.

Katalysator[1])	Menge des erhaltenen Thiamids	
	in Gramm	in Proz.
Kein Katalysator	—	—
NH_4HS	4,0	77
$[N(CH_3)_2H_2]HS$	4,2	81
NaHS	4,6	89
KHS	4,7	91

[1]) Anscheinend hängen die Ausbeuten bis zu einem gewissen Grade von dem mehr oder weniger stark positiven Charakter des Metalls oder Radikals ab, das dem Bisulfid zugrunde liegt.

Digitized by Google

Versuch betreffend das dynamische Gleichgewicht.

$$[RCN] \times [H_2S] \rightleftarrows [RCSNH_2] \times [K].$$

Äquimolekulare Mengen von Benzylcyanid (6,2 g), bzw. Phenylthioacetamid (7,6 g) wurden, gelöst in der gleichen Menge (20 g) absoluten Alkohols, nach Zugabe von je 0,02 Mol. Natriumbisulfid 24 Stunden bei 70—80° unter einem Überdruck von 1 Atm. mit trockenem Schwefelwasserstoff behandelt. Um bei beiden Versuchen eine völlig gleiche Konzentration des H_2S zu erreichen, waren beide Reaktionsgefäße durch T-Stücke mit demselben Schwefelwasserstoffentwickler einerseits und dem gleichen Regulierhahn und Manometer andererseits verbunden. — Die Aufarbeitung geschah ganz wie bei dem voranstehenden Versuche. Es wurden hierbei etwa 89 Proz. des angewandten Benzylcyanids in das zugehörige Thiamid übergeführt. Da bei dem mit Phenylthioacetamid angestellten Versuche nur 89 Proz. des Ausgangsmaterials wiedergewonnen werden konnten und der Rest in Benzylcyanid übergegangen war, so ist das in der Überschrift erwähnte bewegliche Gleichgewicht als zu Recht bestehend erwiesen.

Verbesserung der Methode zur Darstellung von Thiamiden aus Nitrilen und Schwefelwasserstoff.

Bei Verwertung der in den voranstehenden Versuchen gemachten Erfahrungen konnte die Cahourssche Methode[1]) zur Überführung von Nitrilen in Thiamide mit Vorteil folgendermaßen abgeändert werden:

1. Die Umsetzung mit H_2S wurde unter dem katalytischen Einfluß von Alkalibisulfiden in alkoholischer oder von Dimethylammoniumbisulfid in benzolischer Lösung durchgeführt.

2. Es wurde für strengsten Ausschluß von Wasser und für eine möglichst hohe Konzentration von Schwefelwasserstoff Sorge getragen.

[1]) J. 1847/48, 595; C. r. 27, 239 (1848).

Digitized by Google

Angew. Nitril	Menge des Lösungsmittels A. = abs. Alkoh. B. = Benzol	Temp.	Reaktionsdauer	Ausbeute an Thiamid in g	Proz.
14,6 g CH_3CN	30 g A.	etwa 60°	$1^1/_2$ Tag	17,6	66
10,4 g CH_3CH_2CN . . .	20 g A.	„ 38°	$1^1/_2$ „	6,2	43
12 g p-$C_6H_4<^{CH_3}_{CN}$ . . .	28 g A.	„ 90°	5 Stdn.	12	78
12,5 g $C_{10}H_7CN$, β-Naphthonitril	26 g A.	„ 70°	3 „	13,5	88
15 g $C_6H_5CH_2CN$ . . .	30 g A.	„ 70°	$3^1/_2$ „	15,6	88
20 g $C_6H_5CH_2CN$ . . .	40 g B.	„ 70°	6 „	19	74
15,8 g $C_6H_5(CH_2)_2CN$ . .	30 g A.	„ 60°	12 „	12,8	64
10 g $C_6H_4CHO.CN$ $COCH_3$, Acetyl-mandelsäurenitril	25 g B.	„ 60°	12 „	8,4	70

Bei einer diese Momente berücksichtigenden Arbeitsweise konnten Ausbeuten erzielt werden, welche die Literaturangaben meist weit übertrafen. Was die Mengenverhältnisse, Temperatur, Reaktionsdauer und Ausbeuten der einzelnen Versuche angeht, so ist alles Nähere aus der vorstehenden Zusammenstellung zu ersehen. Der Schwefelwasserstoff kam in allen Fällen unter einem Überdruck von $1^1/_4$—$1^1/_2$ Atm. zur Einwirkung. Die Menge des Katalysators betrug stets 0,02 Mol.

Bei der Aufarbeitung saugte man nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches vom eventuell auskrystallisierten Thiamid ab und wusch das Filtrat, wenn Benzol als Lösungsmittel vorlag, einige Male mit verdünnter Salzsäure und schließlich mehrfach mit Wasser. Die mit Natriumsulfat getrocknete benzolische Lösung wurde zur Krystallisation eingeengt und aus der Mutterlauge weitere Mengen Thiamid durch Petroläther gefällt.

Bei allen Versuchen, wo Alkohol als Lösungsmittel diente, wurde das Filtrat bei sorgfältigem Schutz gegen Feuchtigkeit unter vermindertem Druck eingedunstet, der Rückstand mit Benzol extrahiert und der erhaltene benzolische Extrakt so behandelt, wie es für das ben-

Digitized by Google

zolische Filtrat jener Versuche angegeben wurde, bei denen Benzol als Lösungsmittel diente.

Diese allgemeine Vorschrift zur Aufarbeitung mußte bei der Darstellung des Thio-acetamids deswegen abgeändert werden, weil diese Schwefelverbindung in Wasser sehr leicht löslich ist. Man versetzte bei diesem Versuche das alkoholische Filtrat mit so viel alkoholischer Salzsäure, als nötig ist, um den Katalysator praktisch vollständig in Kochsalz und Schwefelwasserstoff überzuführen. Nachdem man hierauf den Alkohol und das unveränderte Acetonitril unter vermindertem Druck abgedunstet hatte, extrahierte man den Rückstand mit Benzol, wobei man eine Lösung fast reinen Thiamids erhielt, aus der die Schwefelverbindung wie bei den anderen Versuchen gewonnen wurde.

Die erhaltenen Thiamide stimmten in ihren nachstehend zusammengestellten Eigenschaften mit den Literaturangaben gut überein. Nur Thioacetamid zeigte einen etwas höheren Schmelzpunkt (Schmelzp. 115° statt 107,5 bis 108,5). Phenylthiopropionamid ist nach der Literatur bisher noch nicht dargestellt worden.

Thiamid	Schmelzp.	Löslichkeit bei gew. Temperatur in				
		Wasser	Alkohol	Äther	Benzol	Petroläther
CH_3CSNH_2 . .	115°	l. l.	l. l.	z. schw.l.	z. schw.l.	schw.l.
$CH_3CH_2CSNH_2$.	42—43°	z. schw.l.	z. schw. l.	l. l.	l. l.	schw.l.
p-$C_6H_4<^{CH_3}_{CSNH_2}$.	168°	schw.l.	l. l.	l. l.	l. l.	schw.l.
β-$C_{10}H_7CSNH_2$, Thiamid der β-Naphtoesäure . . .	151°	schw.l.	l. l.	l. l.	l. l.	schw.l.
$C_6H_5CH_2CSNH_2$.	97—98°	schw.l.	l. l.	l. l.	l. l.	schw.l.
$C_6H_5CH_2CH_2CSNH_2$	87°	schw.l.	l. l.	l. l.	l. l.	schw.l.
$C_6H_5CHO.CSNH_2$ $COCH_3$ Thiamid der Acetylmandelsäure	105°	schw.l.	l. l.	l. l.	l. l.	schw.l.

Schwefelbestimmungen:

Thioacetamid:

0,1744 g Subst.: 0,5466 g $BaSO_4$.

C_2H_5NS (75,1) Ber. S 42,66 Gef. S 42,32.

Digitized by Google

Phenylthiopropionamid:

0,2557 g Subst.: 0,3636 g $BaSO_4$.

$C_9H_{11}NS$ (165,1) Ber. S 19,40 Gef. S 19,53.

Darstellung von Selenamiden.

Phenylselenoacetamid aus Benzylcyanid.

Eine Lösung von 0,5 g Natrium in 100 ccm absoluten Alkohols wurde nach Zugabe von etwa 5,7 g Benzylcyanid bei —10° mit Selenwasserstoff gesättigt, der aus Aluminiumselenid und verdünnter Salzsaure entwickelt wurde. Vor dem Einleiten des Selenwasserstoffs wurde alle Luft durch Stickstoff verdrängt, um eine Oxydation von H_2Se zu Selen zu vermeiden. Das in einem Einschmelzrohr befindliche Reaktionsgemisch wurde nunmehr 12 Stunden auf etwa 80° erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte ganz wie bei der Darstellung der analogen Schwefelverbindung. Es empfiehlt sich jedoch, hier das Abdunsten des Alkohols im Stickstoffstrome vorzunehmen.

Das in einer nahezu quantitativen Ausbeute erhaltene Phenylselenoacetamid wurde zur Reinigung in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Man erhält so glänzend weiße Krystalle vom Schmelzp. 92—92,5°.

Phenylselenoacetamid gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen und in seiner leichten Spaltbarkeit in Benzylcyanid und Metalloidwasserstoff ganz dem Phenylthioacetamid. Da der bei der Zersetzung auftretende Selenwasserstoff bereits durch den Sauerstoff der Luft leicht zu Selen oxydiert werden kann, färbt sich die vorliegende Selenverbindung bald durch Abscheidung dieses Metalloids rot und schließlich schwarz.

0,3611 g Subst.: 0,1429 g Se.

C_8H_9NSe (198,32) Ber. Se 39,64 Gef. Se 39,58.

Selenoacetamid aus Acetonitril.

Dieser Versuch wurde ganz wie der voranstehende angesetzt. Die angewandten Mengen waren die folgenden:

Digitized by Google

0,5 g Natrium, 100 g abs. Alkohol und 6,2 g Acetonitril. Bei der Aufarbeitung wurde, nach dem Abdunsten des Alkohols unter vermindertem Druck, der Rückstand mit absolutem Äther erschöpfend extrahiert und der beim Abdunsten des Äthers erhaltene Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge konnten durch Fällen mit Petroläther weitere Mengen des Selenamids erhalten werden. Die erzielte Ausbeute betrug 3 g statt 17,6 g d. i. 17% d. Th.

Die auch in Äther und Benzol ziemlich schwer lösliche Selenverbindung ist in reinem Zustand farblos und zeigt den Schmelzp. 126—126,5°.

0,1563 g Subst.: 0,1013 g Se.

C_3H_5NSe (122,26) Ber. Se 65,32 Gef. Se 64,78.

II. Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Amide.

(Mitbearbeitet von *F. Finndorf*).[1])

Additionsverbindung des N-Dimethyl-benzamids mit Phosphorpentasulfid.

Läßt man 4,5 g Phosphorpentasulfid auf eine Lösung von 10 g N-Dimethyl-benzamid in 25 ccm Xylol bei verschiedenen Temperaturen verschieden lange unter Turbinieren einwirken, so erhält man bei den nach dem Abdunsten des Xylols durchgeführten Destillationen unter vermindertem Druck die nachstehend angegebenen Mengen Amid und Thiamid:

Temp.	Reaktionsdauer	Im Lösungsmittel lagen vor: unverändertes Amid	Thiamid	Amid als Additionsverbindung
15—20°	5 Minuten	63 Proz.	—	37 Proz.
20—25°	20 „	49 „	4 Proz.	47 „
30°	30 „	36 „	15 „	49 „

[1]) Siehe „Reduktion von N-Alphyl- und N-Aryl-thioamiden", Inaug.-Diss. Hamburg 1922.

Digitized by Google

Da nicht nur die Additionsverbindung, sondern auch Phosphorpentasulfid in Xylol sehr schwer löslich ist, so konnte die Menge der Additionsverbindung nur rechnerisch festgestellt werden.

Die Darstellung reiner Molekülverbindungen zwischen Phosphorpentasulfid und Amiden gelang mir dadurch, daß ich die beiden Komponenten gelöst in Schwefelkohlenstoff zur Reaktion brachte.

1 g Phosphorpentasulfid wurde etwa 20 Minuten mit 200 ccm siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt und die Lösung nach dem Erkalten in ein Rundkölbchen filtriert. Zu dem Filtrat fügte man eine Auflösung von 3 g N-Dimethyl-benzamid in 10 ccm Schwefelkohlenstoff, wobei zunächst Trübung der Lösung und dann Abscheidung eines hellgelben dicken Öles erfolgte. Zu seiner Reinigung wurde die Schwefelkohlenstofflösung abdekantiert, das an den Gefäßwandungen haftende Öl mehrmals mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und schließlich das noch anhaftende Lösungsmittel im Vakuum zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich bei etwa 25—30° entfernt. — Das so erhaltene dickölige Additionsprodukt lieferte beim Behandeln mit Wasser wieder das Amid zurück unter gleichzeitiger Zerlegung des Phosphorpentasulfids in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff. Beim Erwärmen in neutralen organischen Lösungsmitteln zerfiel die Anlagerungsverbindung unter Bildung des dem Amid entsprechenden Thiamids. Nach den Phosphorbestimmungen kommen sowohl bei dem vorliegenden Anlagerungsprodukt wie bei dem des folgenden Versuches auf 1 Mol. Phosphorpentasulfid 2 Mol. Amid.

0,7070 g Subst.: 0,3035 g $Mg_2P_2O_7$.

$[C_6H_5CO.N(CH_3)_2]_2.P_2S_5$ (520,2) Ber. P 11,93 Gef. 11,93.

Additionsverbindung des N-Dimethyl-phenylacetamids mit Phosphorpentasulfid.

Hält man die bei dem voranstehenden Versuche beschriebenen Reaktionsbedingungen inne, so gelangt man

Digitized by Google

leicht zu einer Anlagerungsverbindung des Phosphorpentasulfids an oben genanntes Amid, die in allen Eigenschaften mit dem Additionsprodukt des Phosphorpentasulfids an das N-Dimethyl-benzamid übereinstimmte.

0,7190 g Subst.: 0,3017 g $Mg_2P_2O_7$.

$[C_6H_5CH_2CO.N(CH_3)_2]_2.P_2S_5$ (548,3) Ber. P 11,33 Gef. P 11,69.

Verbesserung der Methode zur Darstellung von Thiamiden mit Hilfe des Phosphorpentasulfids.

Die Umsetzung von Amiden mit Phosphorpentasulfid führte zu günstigen Resultaten, wenn man folgende Arbeitsweise innehielt:

Das in Xylol gelöste bzw. suspendierte Amid wurde zunächst kurze Zeit bei Zimmertemperatur und dann bei etwa 70—80° unter Turbinieren mit einem innigen Gemisch von fein pulverisiertem Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid behandelt. Das hierbei sich bildende zähflüssige Additionsprodukt wurde unter Turbinieren bei etwa 80° mehrfach mit Xylol extrahiert. Hierzu konnten in den Fällen, wo sich das entstandene Thiamid als in kaltem Xylol schwer löslich erwies, die Mutterlaugen der auskrystallisierten Schwefelverbindungen verwandt werden. Die erste Extraktion wurde 1 Stunde nach dem Beginn des Erwärmens unterbrochen. Die Dauer aller

Angewandtes Amid	Menge des angewandten P_2S_5 in g	K_2S in g	Xylols pro Extrakt. in ccm	Zahl der Extraktionen	Ausbeute in g	Ausbeute in Proz.
29,9 g CH_3CONH_2	33,3	50	200	8	27,2	75
13,5 „ $C_6H_5CH_2CONH_2$	8,9	8,2	30	4	7,3	48
21 „ $C_6H_5CH_2CH_2CONH_2$	12	18,9	50	4	10,4	45
13 „ $C_6H_5CONHCH_3$	11,5	16,6	50	5	11	78
18 „ $C_6H_5CH_2CONHCH_3$	13,8	20,2	90	6	15	75
20 „ $CH_3CON(CH_3)_2$	25,5	38,1	150	6	20	84
45 „ $C_6H_5CON(CH_3)_2$	20,2	31,9	100	6	46	93
20,5 „ $C_6H_5CH_2CON(CH_3)_2$	11,1	16,3	50	6	22,5	80
13,5 g $C_6H_5CH_2CH_2CON(CH_3)_2$	8,5	12,8	50	6	12	83

Digitized by Google

übrigen Extraktionen betrug etwa $^1/_2$ Stunde. Soweit das Thiamid nicht schon beim Abkühlen der Extraktionen auskrystallisierte, gewann man es nach dem Einengen der xylolischen Lösungen im Vakuum durch Fällen mit Petroläther. Über die Mengenverhältnisse bei den einzelnen Versuchen, die Zahl der Extraktionen und die erzielten Ausbeuten orientiert die vorstehende Zusammenstellung.

Was die Eigenschaften der erhaltenen Thiamide angeht, so erwiesen sich die am Stickstoff nicht alkylierten als vollkommen identisch mit den aus Nitrilen und Schwefelwasserstoff erhaltenen Produkten (siehe S. 205). Die N-alkylierten Thiamide zeigten eine ähnliche Löslichkeit wie die entsprechenden Schwefelverbindungen ohne Alkyle am Stickstoff. Einige der mit Hilfe des Phosphorpentasulfids dargestellten N-Alkyl-thiamide finden sich in der Literatur bisher nicht angeführt. Im nachstehenden folgen ihre Schmelzpunkts- und Schwefelbestimmungen:

N-Monomethyl-phenylthioacetamid.

Aus Äther farblose Tafeln vom Schmelzp. 62,5—63° (korr.).

0,1448 g Subst.: 0,2080 g $BaSO_4$.

$C_9H_{11}NS$ (165,21) Ber. S 19,39 Gef. S 19,72.

N-Dimethyl-thiobenzamid.

Siedep. 18 mm = 180—182° (F. g. i. D.); Schmelzp. 67° (korr.).

0,1798 g Subst.: 0,2534 $BaSO_4$.

$C_9H_{11}NS$ (165,21) Ber. S 19,39 Gef. 19,33.

N-Dimethyl-phenylthioacetamid.

Farblose Krystalle vom Schmelzp. 80—81° (korr.).

0,1853 g Subst.: 0,2471 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{13}NS$ (179,21) Ber. S 17,87 Gef. S 18,30.

N-Dimethyl-phenylthiopropionamid.

Rötliches Öl, das bisher nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Digitized by Google

III. Reaktionsmechanismus bei der Reduktion von Amiden zu Aminen.

(Mitbearbeitet von
W. Dehn[1]), *F. Finndorf*[2]) und *O. Giese*[3]).

Reduktion von Phenylacetamid.

Diese Reduktion wurde nach der von Guerbet[4]) gegebenen allgemeinen Vorschrift zur Überführung von Amiden in Amine durchgeführt. Man erhält hierbei ein Gemisch von β-Phenyläthylamin und Di-[β-Phenyläthyl]-amin. Die Trennung der primären und sekundären Base erfolgte durch fraktionierte Krystallisation ihrer Chlorhydrate aus Wasser, in dem sich das salzsaure Salz der sekundären Base weit schwerer löst. Die auf diese Weise in geringer Menge isolierten beiden Chlorhydrate stimmten in ihren Eigenschaften mit den Literaturangaben[5]) überein.

Reduktion von Thiamiden der allgemeinen Formel $RCSNH_2$ unter neutralen Reaktionsbedingungen.

Die Reduktion primärer Thiamide mit Hilfe des Aluminiumamalgams gelang mit guten Ausbeuten sowohl in ätherischer wie in alkoholischer Lösung, wenn das Reduktionsmittel portionsweise in längeren Zeitabständen eingetragen und das zugehörige Wasser möglichst langsam hinzugefügt wurde. Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung konnte das zu reduzierende Thiamid während der Reduktion dargestellt werden, wenn in die mit Aluminiumamalgam versetzte alkoholische Lösung des

---

[1]) „Über die Reduktion der Thioamide zu Aminen". Inaug.-Diss. Hamburg 1922.

[2]) a. a. O. S. 207.

[3]) Ein Teil dieser Untersuchungen sowie noch nicht abgeschlossene Versuche über die Reduktion von Säureamiden sind Gegenstand der demnächst erscheinenden Inaugural-Dissertationen von O. Giese und P. Körding.

[4]) J. Pharm. Chim. [6], 10, 160; C. 1899, II 623.

[5]) Filetti u. Piccini, B. 12, 1700 (1879); Haushofe J. 1883, 703.

Digitized by Google

Nitrils, bei Gegenwart von wenig Ammoniak, Schwefelwasserstoff unter Druck eingeleitet und das zur Entwicklung des Wasserstoffs nötige Wasser ganz langsam zugetropft wurde.

Bei der Aufarbeitung aller Versuche saugte man zunächst vom unveränderten Aluminium und der Tonerde ab. Lag Äther als Lösungsmittel vor, so wurden die gebildeten Basen dem Filtrat durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen. Da die Chlorhydrate der entstandenen sekundären Basen meist in Wasser schwer löslich waren, so fielen sie hierbei, wenigstens zum Teil, aus und wurden durch Abfiltrieren isoliert. Der salzsaure Extrakt wurde bei allen Versuchen auf dem Wasserbade eingedunstet, aus dem erhaltenen Rückstand das Basengemisch mit konz. Kalilauge in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Die mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung lieferte beim Eindunsten ein Öl, aus dem die primäre Base stets durch Destillation unter vermindertem Druck isoliert wurde. Die Trennung der im Fraktionierkölbchen verbleibenden sekundären und tertiären Base erfolgte durch fraktionierte Krystallisation ihrer Chlorhydrate aus Wasser und Alkohol.

Bei den Reduktionsversuchen in alkoholischer Lösung dunstete man das alkoholische Filtrat unter vermindertem Druck ein, nahm den Rückstand mit Äther auf und verfuhr mit der so erhaltenen ätherischen Lösung ganz ebenso, wie es für das ätherische Filtrat jener Versuche angegeben wurde, bei denen Äther als Lösungsmittel diente.

Bei den meisten Versuchen konnten kleine Mengen des angewandten Ausgangsmaterials wiedergewonnen werden, wenn man die mit verdünnter Salzsäure extrahierte ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat eindunstete. — Über die Mengenverhältnisse, Reaktionsdauer und Ausbeuten orientieren die nachstehenden Tabellen:

Digitized by Google

Reduktion in ätherischer Lösung:

Angewandtes Thiamid	Äther in ccm	Al(Hg) in g	H_2O in ccm	Reaktionsdauer	Base in Proz. auf angegriffenes Thiamid		
					prim.	sek.	tert.
6,9 g $C_6H_5CSNH_2$ . . .	75	16	14	40 Stdn.	88	7	Spuren
5 „ p-CH_3-C_6H_4-$CSNH_2$	50	20	16	23 „	84	15	—
7,5 „ $C_6H_5CH_2CSNH_2$ . .	125	12	10	22 „	26	66	—
5,8 g $C_6H_5CH_2CH_2CSNH_2$	50	16	14	21 „	35	65	—

Reduktion in alkoholischer Lösung:

Angewandtes Nitril	Alkohol in ccm	Al(Hg) in g	HO_2 in ccm	Reaktionsdauer	Base in Proz. auf angewandtes Nitril	
					prim.	sek.
10 g C_6H_5CN	125	13	10	5 Tage	69	21 neben Spuren tert. Base
14 „ p-CH_3-C_6H_4-CN .	160	12	10	5 „	74	15
20 „ $C_6H_5CH_2CN$ . . .	250	40	34	5 „	22	21

Von den erhaltenen Basen, ist nur das Di-(γ-Phenylpropyl)-amin in der Literatur nicht genügend[1]) charakterisiert. Man erhielt es, in Form des salzsauren Salzes, als man bei der Reduktion des Thiamids der Hydrozimtsäure das ätherische Filtrat in der oben angedeuteten Weise mit wäßriger Salzsäure schüttelte. Hierbei schied sich das in kaltem Wasser schwer lösliche Chlorhydrat in Form perlmutterglänzender Blättchen ab, die bei 203° (korr.) schmelzen. In heißem Wasser und heißem Alkohol ist das salzsaure Salz leicht löslich:

0,1170 g Subst.: 0,0574 g AgCl.
$C_{18}H_{24}NCl$ (289,75) Ber. Cl 12,24 Gef. Cl 12,14

Aus dem Chlorhydrat wurde die Base in der üblichen

[1]) H. Rupe und K. Glenz (Helv. 5, 941 [1922]) geben weder den Siedepunkt der freien Base noch den Schmelzpunkt ihres Chlorhydrates an.

Digitized by Google

Weise in Freiheit gesetzt. Sie stellt ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl dar. Siedep. 35 mm = 245° (F. g. i. D.).

0,0905 g Subst.: 0,2842 g CO_2, 0,0752 g H_2O.

$C_{18}H_{23}N$ (253,28) Ber. C 85,32 H 9,15
Gef. „ 85,64 „ 9,30

Was die bei der Reduktion der Thiamide erhaltenen *bekannten* Basen und deren Salze angeht, so stimmten die gefundenen Konstanten mit den Literaturangaben gut überein. Es sind erhalten worden: *Benzylamin, Di- und Tribenzylaminchlorhydrat, p-Xylylamin* und Chlorhydrat, *Dixylylaminchlorhydrat, β-Phenyläthylamin, Di-β-Phenyläthylaminchlorhydrat*[1]), *γ-Phenylpropylamin.*

Elektrolytische Reduktion des Thiamids der Phenylessigsäure zu β-Phenyläthyl-amin.

5 g Thiamid, gelöst in einer Mischung von 6 ccm konz. Salzsäure und 75 ccm Alkohol, wurden an einer zylinderförmigen Zinkkathode bei einer Temperatur von 25—30°, einer Stromstärke von 6,5 Amp. und einer Spannung von 8 Volt 4 Stunden elektrolytisch reduziert. Der Zinkzylinder besaß eine Größe von etwa 100 qcm und war auf der der Anode abgewandten Seite mit Paraffin überzogen. Die Anode bestand aus einer Graphitplatte, die sich in einer mit 30 prozentiger Salzsäure beschickten Tonzelle befand. Um die Lösung im Kathodenraum *stets sauer* zu erhalten, wurde von Zeit zu Zeit konz. Salzsäure zugetropft.

Bei der Aufarbeitung wurde die mit Wasser verdünnte Lösung aus dem Kathodenraum durch Abdunsten unter vermindertem Druck vom Alkohol befreit. Aus der zurückbleibenden salzsauren Lösung wurden die nicht basischen Bestandteile durch Ausäthern entfernt. Dieser ätherische Extrakt lieferte nach dem Trocknen mit Natriumsulfat beim Eindunsten etwa 0,8 g unverändertes

[1]) 0,1290 g Subst.: 0,0720 g AgCl. $C_{10}H_{20}NCl$ (261,71). Ber. Cl 13,57, gef. Cl 13,80.

Digitized by Google

Thiamid, das von Spuren Phenylacetaldehyds verunreinigt war. Die salzsaure Lösung ergab beim Eindunsten auf dem Wasserbade einen weißen Rückstand, aus dem beim Behandeln mit konz. Kalilauge 2,8 g β-Phenyläthylamin [Siedep. 197—198° (F. g. i. D.)] in der üblichen Weise isoliert werden konnten. Die Ausbeute beträgt mithin auf angewandtes Material berechnet etwa 63 Proz. der Theorie.

Reduktion von Thiobenzamid zu Benzaldehyd.

Eine Lösung von 3 g Thiobenzamid in 60 ccm 50-prozentiger Essigsäure wurde nach Zusatz von 6 g Eisenpulver 4 Tage lang im 50—60° warmen Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt unter gleichzeitigem Überleiten von Kohlensäure, wodurch eine Weiteroxydation des gebildeten Benzaldehyds verhindert werden sollte. Als die Wasserstoffentwicklung nachließ, wurden nochmals 6 g Eisenpulver und 60 ccm 50prozentiger Essigsäure zugegeben.

Bei der Aufarbeitung wurde zunächst vom Ungelösten abgesaugt und mehrere Male mit Essigsäure nachgewaschen. Das gelbgefärbte Filtrat wurde mit konz. Sodalösung schwach alkalisch gemacht und vom ausgeschiedenen Natriumacetat abfiltriert (Rückstand A.). Das Filtrat wurde ausgeäthert (wäßrige Lösung I). Im Äther kann enthalten sein:

1. Base, 2. Aldehyd, 3. unverändertes Thiamid.

Erstere wurde mit 5prozentiger Salzsäure (II), der Aldehyd darauf mit konz. Natriumbisulfit-Lösung entzogen (III). Der Rest (IV) konnte jetzt nur noch Thioamid enthalten.

Die Bisulfitlösung (III) wurde sodaalkalisch gemacht und Wasserdampf durchgeleitet, das Filtrat mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen blieb ein Rückstand von 1,0 g Benzaldehyd (Siedep. 179°).

Der Rückstand A wurde zur Gewinnung von darin noch enthaltenem Thioamid mit siedendem Äther am Rück-

Digitized by Google

flußkühler extrahiert, der ätherische Extrakt mit der Lösung IV vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers blieben 1,65 g Thiamid zurück, das aus Benzol umkrystallisiert den von der Literatur[1]) geforderten Schmelz- und Mischschmelzp. 116° zeigte.

Auf die angegriffene Menge von 1,35 g Thioamid berechnet, beträgt die Ausbeute an Benzaldehyd 100 Proz. Benzylamin ist demnach neben dem Benzaldehyd nicht entstanden.

Zur Feststellung, ob der Stickstoff als Ammoniak losgelöst worden war, wurden die Lösungen I und II mit dem Rückstand A vereinigt, stark alkalisch gemacht und Wasserdampf durchgeleitet, wobei sich in der Vorlage eine abgemessene Menge n-Schwefelsäure befand. Durch Zurücktitrieren ergab sich, daß 81,6 Proz. der theoretischen Menge an Ammoniak vorhanden waren. Der theoretische Wert wurde nicht erreicht, da beim Ausäthern der schwach sodaalkalischen Lösung Verluste eingetreten waren.

Reduktion von Phenylthioacetamid bei Gegenwart von Äthylamin.

Zu 10 g Phenylthioacetamid, die in 150 ccm abs. Äther soweit als möglich gelöst waren, wurden 20 g Aluminiumamalgam und unter Eiskühlung 20 g Äthylamin zugesetzt. In dieses im Rundkolben am Rückflußkühler befindliche Gemisch tropften allmählich 13 ccm Wasser.

Die Aufarbeitung erfolgte zunächst in der üblichen Weise (siehe S. 212). Der salzsaure Extrakt wurde eingeengt, mit konz. Kalilauge stark alkalisch gemacht, die in Freiheit gesetzte Base mit Äther aufgenommen und mit Pottasche getrocknet. Beim Abdunsten entwich mit dem Äther auch das gesamte Ammoniak und das unveränderte Äthylamin. Der Rückstand, der Phenyl-

[1]) Bernthsen, B. 10, 1241 (1877).

Digitized by Google

äthyl-, Di-[phenyläthyl]- und Äthyl-phenyläthyl-amin enthalten konnte, betrug 5,1 g.

Diese Gesamtbase wurde in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure (aus 6,5 g $NaNO_2$) behandelt. Der hierbei entstehende Alkohol und die Nitrosamine wurden in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und dann eingedunstet. Durch das zurückbleibende Öl wurde unter gleichzeitigem Erhitzen im Paraffinbade auf 110—115° ein lebhafter Strom trockenen Chlorwasserstoffs geschickt, wodurch aus den Nitrosoverbindungen die sekundären Amine zurückgebildet wurden. Letztere fielen nach kurzem Einleiten als Chlorhydrate in Form eines dicken krystallinischen Breies aus, der abgesaugt und mit Äther mehrfach nachgewaschen wurde. Der Rückstand wurde mit Wasser verrieben, wobei er, von einem sehr geringen Rest abgesehen, vollständig in Lösung ging. Hieraus ergibt sich, daß nur Spuren von Di-[*β*-phenyläthyl-]aminchlorhydrat vorlagen, da dieses in Wasser sehr schwer löslich ist. Die wäßrige Lösung wurde nach dem Filtrieren zur Trockne eingedampft. Der Rückstand (2,5 g) stellte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol glänzende, weiße Blättchen vom konstanten Schmelzp. 182° (korr.) dar. Aus den vereinigten alkoholischen Mutterlaugen konnten durch reichlichen Zusatz von Äther weitere Mengen analog schmelzenden Chlorhydrats ausgefällt werden. In dem salzsauren Salz liegt das in der Literatur bisher nicht erwähnte Chlorhydrat des *N-Äthyl-β-phenyläthylamins* $[(C_2H_5)C_6H_5CH_2CH_2.NH.HCl]$ vor.

0,0922 g Subst.: 0,0706 g AgCl = 0,0175 g Cl.

$C_{10}H_{16}NCl$ (185,61) Ber. Cl 19,10 Gef. Cl 18,95

Die freie Base, die, wie üblich, aus dem Chlorhydrat gewonnen wurde, hatte den geforderten[1]) Siedepunkt von 99°/14 mm (F. g. i. D.).

Das Pikrat, das in alkoholischer Lösung dargestellt

[1]) v. Braun, B. 43, 3215 (1910).

Digitized by Google

wurde, krystallisierte in gelben Nadeln, die der Literatur[1]) entsprechend bei 130° (korr.) schmolzen.

Ausbeuten, berechnet auf angegriffenes Material:

a) *Primäre* Base — berechnet als Differenz zwischen der Gesamtbasenmenge (5,1 g) und der Menge der sekundären Base (2,0 g) = 3,1 g (60,8 Proz. der Theorie).

b) *Sekundäre* Base = 2,0 g (31,8 Proz. der Theorie).

Reduktion von Phenyl-thio-acetamid bei Gegenwart von Dimethylamin.

Eine Lösung von 9,0 g Phenyl-thio-acetamid in 250 ccm Äther wurde nach Zugabe von 20 g Aluminiumamalgam mit trockenem Dimethylamin gesättigt und zu dem Reaktionsgemisch ganz allmählich 15 ccm Wasser zugetropft.

Die Aufarbeitung, die nach viertägiger Reaktion vorgenommen wurde, ging wie üblich vor sich. Beim Zusatz der verdünnten Salzsäure zum ätherischen Auszug des Aluminium-Rückstands fiel das Chlorhydrat des Di[β-Phenyläthyl-]amins aus, von dem abfiltriert wurde: 0,6 g vom Schmelz- und Mischschmelzp. 268° (korr.).

Die salzsaure Lösung wurde eingeengt, stark alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Pottasche und Abdunsten des Äthers resultierten 3,1 g Base.

Um aus diesem Basengemisch die tertiäre Base — das N-Dimethyl-β-phenyläthylamin —, auf dessen Bildung es bei diesem Versuch in erster Linie ankam, zu isolieren, wurde das Gemisch der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen und die dabei sich bildenden säureunlöslichen Produkte durch Ausäthern entfernt. Hierauf übersättigte man die schwefelsaure Lösung mit Kaliumhydroxyd und entzog ihr die tertiäre Base durch erschöpfendes Ausäthern. Nach dem Trocknen über Pottasche und Abdunsten des Äthers blieben 1,5 g N-Dimethyl-β-phenyläthylamin von dem den Literatur-

[1]) v. Braun, B. 43, 3215 (1910).

Digitized by Google

angaben[1]) entsprechenden Siedep. 204—206° (F. g. i. D.) zurück. Pikrat: dunkelgelbe, langgestreckte Prismen vom Schmelzpunkt 135—136° (korr.) [133—134°[1])].

0,1534 g Subst.: 19,3 ccm N (18°, 771 mm).

$C_{16}H_{18}O_7N_4$ (378,18) Ber. N 14,82 Gef. N 14,97

An unverändertem Ausgangsmaterial wurden 5,2 g zurückgewonnen, so daß nur 3,8 g Thiamid an der Reaktion teilgenommen haben. Auf diese Menge berechnet, beträgt die Ausbeute an tertiärer Base 40,5 Proz. der Theorie.

Elektrolytische Reduktion von N-Dialkyl-thioamiden zu tertiären Aminen.

Die Versuchsanordnung bei der elektrolytischen Reduktion der N-dialkylierten Thioamide war ähnlich, wie sie Baillie und Tafel[2]) für die Reduktion der Amide vorschreiben.

Die zu reduzierende Substanz wurde in etwa 60-prozentiger Schwefelsäure gelöst und die Lösung in eine Tonzelle von 15 cm Höhe und 4,5 cm lichter Weite eingefüllt. Die Zelle, die von einem 5—10 mm weiteren Bleimantel als Anode umgeben war, wurde in einen Stutzen mit 21 prozentiger Schwefelsäure gestellt. In der Mitte der Zelle befand sich als Kathode ein Bleizylinder von 2 cm Durchmesser und 15 cm Länge, der in der von Tafel beschriebenen Art und Weise vorbehandelt worden war.

Die Reduktionen selbst wurden bei einer Temperatur von 30—40°, bei einer Stromdichte von 0,3 Amp./qcm und einer Spannung von etwa 16 Volt vorgenommen. Die Reduktionsdauer betrug etwa 4—5 Stunden. Da die Tonzelle stets einen kleinen Teil der Substanzlösung aufgesaugt enthielt, so saugte man durch sie nach dem Ausgießen des Inhalts Wasser hindurch und verdünnte damit die stark saure Reaktionsflüssigkeit. Diese wurde

[1]) Decker u. Becker, B. 45, 2406 (1912).

[2]) B. 32, 68 (1899); siehe auch Tafel, B. 33, 2209 (1900).

Digitized by Google

nunmehr zur Entfernung von eventuell noch unangegriffenem Ausgangsmaterial erschöpfend ausgeäthert, die saure Lösung mit festem Kali übersättigt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das entstandene Amin in die mit Salzsäure beschickte Vorlage überging. Aus der eingedunsteten salzsauren Lösung wurde das Amin in der üblichen Weise isoliert.

Übersicht über die erzielten Ausbeuten:

Angewandtes Thiamid	Lösungsmittel	Stromstärke	Ausbeute an Amin $R.CH_2.N(CH_3)_2$
5,2 g $C_6H_5CS.N(CH_3)_2$ . . .	90 ccm 50-proz. H_2SO_4	10 Amp.	4,2 g = 100 Proz. d. Th. Siedep. 183—184°.
3 g $C_6H_5CH_2CS.N(CH_3)_2$ . .	65 „ 50 „ H_2SO_4	10 „	2,5 g = 100 Proz. d. Th. Siedep. 205°.
3,5 g $C_6H_5(CH_2)_2CS.N(CH_3)_2$ (davon 1,9 g zurückgewonnen)	60 „ 60 „ H_2SO_4	11 „	1,2 g = 73 Proz. d. Th. Siedep. 222°.

Elektrolytische Reduktion von N-Monoalkyl-thiamiden zu sekundären Aminen.

Die Reduktion dieser Schwefelverbindungen wurde ganz so wie die der N-Dialkyl-thiamide durchgeführt. Als Lösungsmittel hat sich hier konz. Salzsäure gut bewährt. Mit Vorteil setzt man der salzsauren Reaktionsflüssigkeit etwas Alkohol zu, weil dadurch die Gefahr der Verseifung sowohl für das Ausgangsmaterial wie für die intermediären Zwischenprodukte verringert wird. Über die Menge der erforderlichen Salzsäure, die Stromstärke und die erzielten Ausbeuten orientiert die nachstehende Tabelle.

Die bei der Reduktion von N-Dialkyl- und N-Monoalkyl-thiamiden erhaltenen Basen stimmten in allen ihren Eigenschaften mit den Literaturangaben völlig überein.

Digitized by Google

Angewandtes Thiamid	Lösungsmittel: S. = konz. HCl A. = Alkohol	Stromstärke	Ausbeute an Amin $RCH_2.NHCH_3$
3 g $C_6H_5CS.NHCH_3$ . .	70 ccm S. 10 „ A.	etwa 13 Amp.	1,9 g = 79 Proz. d. Th. Siedep. 185°.
3 g p-$C_6H_4<^{OCH_3}_{CS.NHCH_3}$	80 „ S. 110 „ A.	„ 13 „	2,1 g = 84 Proz. d. Th. Siedep. 238°.
3 g $C_6H_5CH_2CS.NHCH_3$.	90 „ S. 10 „ A.	13—14 „	2,0 g = 83 Proz. d. Th. Siedep. 205°.

Elektrolytische Reduktion N-alkylierter Thiamide zu Aldiminen bzw. Aldehyden.

Die Arbeitsweise war ganz ähnlich wie bei den voranstehenden Versuchen. Es wurde jedoch als Elektrolyt stärkere Schwefelsäure (etwa 80-prozentige) und eine Stromdichte von 0,15 Amp./qcm bei 15—20° angewandt.

Bei dieser Versuchsanordnung lieferte Thiobenzanilid neben geringen Mengen Benzalanilin (etwa 10 Proz.) beträchtliche Mengen Anilin und Benzaldehyd. — N-Dimethylthiobenzamid ergab neben N-Dimethyl-benzylamin und Dimethylamin etwa 40 Proz. Benzaldehyd.

Reduktion N-alkylierter Thiamide unter neutralen Reaktionsbedingungen.

Die Reduktion der N-monoalkylierten Thiamide mit Hilfe des Aluminiumamalgam wurde wie die der Thiamide vom Typus $RCSNH_2$ in ätherischer oder alkoholischer Lösung durchgeführt. Das gleiche gilt für die N-Dialkylthiamide, deren Reduktion jedoch nur in alkoholischer Lösung möglich war. Die Mengenverhältnisse, Reaktionsdauer und Ausbeuten der einzelnen Versuche sind aus der nachstehenden Zusammenstellung zu ersehen. Die Eigenschaften der erhaltenen Basen und die ihrer Salze stimmten mit den Literaturangaben gut überein.

Digitized by Google

Angewandtes Thiamid	Menge d. Lösungsmittels: A. = Alkohol Ä. = Äther	Al(Hg) in g	H_2O in ccm	Reaktionsdauer	Unangegriff. Ausgangsmat. in Proz.	Base in Proz. auf angegriffen. Thiamid
3,2 g $C_6H_5CS.NHCH_3$.	100 ccm A.	8	7	2 Tage	10	70 Siedep. 184 bis 185°.[1]) Aurat: Schmelzp. 138°.[2])
4,4 g $CH_3CS.NH.C_6H_5$	50 „ Ä.	16	14	2 „	70	100 Chlorhydrat: Schmelzp. 172 bis 175°.[3])
10,3 g $C_6H_5CS.N(CH_3)_2$	200 „ A.	20	17	4 „	—	60 Siedep. 185 bis 186°.[4]) Aurat: 148°.[4]) Platinat: 192°.[4])

IV. Reaktionsmechanismus bei der Oxydation von Aminen zu Amiden.

Mitbearbeitet von *P. Körding.*

Nachweis von Benzamid unter den Oxydationsprodukten des Benzylamins.

Eine Lösung von 9,91 g (= 10 ccm) Benzylamin in 40 ccm Wasser wurde nach Zugabe einer Spur Mangansulfat als Katalysator mit 4 ccm n-Natronlauge und 625 ccm n-Kaliumpermanganatlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf der Schüttelmaschine etwa 19 Stunden geschüttelt. In das mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerte Reaktionsgemisch wurde unter Kühlung so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die Lösung entfärbt und das abgeschiedene Mangandioxyd

---

[1]) Hinsberg, A. **265**, 183 (1891).

[2]) H. Emde, Ar. **247**, 365; C. **1909**, II, 1440.

[3]) Reynolds, Soc. **61**, 455.

[4]) Nach B. Baillie u. J. Tafel, B. **32**, 72 (1899) Siedep. 180 bis 181°; nach M. Tiffennau u. K. Führer, Bl. [4] **15**, 162; C. **1914**, I, 1338. Siedep. 178° (unkorr.).

Digitized by Google

in Lösung gegangen war. Es blieb ein weißer, noch nicht näher untersuchter Körper zurück.

Zur Gewinnung des bei der Oxydation entstandenen Benzamids wurde das Filtrat zur Entfernung des Benzaldehyds und der Benzoesäure mehrfach mit kleinen Mengen Äther extrahiert und aus dem ätherischen Extrakt der Aldehyd und die Säure in der üblichen Weise isoliert.

Die ausgeätherte wäßrige Lösung wurde zunächst sodaalkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Hierauf wurde unter Kühlung Kalilauge zugesetzt und erneut ausgeäthert. Die beiden mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Extrakte hinterließen beim Eindunsten rohes Benzamid, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 128° (korr.) schmolz. Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dem aus Benzoylchlorid und Ammoniumcarbonat dargestellten Vergleichspräparat lag gleichfalls bei 128°. Durch Erwärmen mit Laugen wurde das erhaltene Reaktionsprodukt unter Abspaltung von Ammoniak in Natriumbenzoat übergeführt.

Oxydation von N-Dimethyl-benzylamin zu N-Dimethylthiobenzamid.

N-Dimethyl-benzylamin wurde mit der di-atomaren Menge Schwefel im Einschmelzrohr 4 Stunden auf etwa 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung vom ungelösten Schwefel abfiltriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingeengt. Nach erneuter Abtrennung von eventuell ausfallendem Schwefel bringt man das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Petroläther zur Abscheidung. Das so erhaltene N-Monomethyl-thiobenzamid schmilzt bei 67° (korr.). Ebenso hoch liegt der Mischschmelzpunkt mit dem aus N-Dimethylbenzamid mittels Phosphorpentasulfid gewonnenen Schwefelkörper.

Digitized by Google

I. *Einwirkung des Schwefels auf Gemische von Aldehyden mit Ammoniak oder Aminen.*

(In dieser und den folgenden Zusammenstellungen sind diejenigen Verbindungen, die bisher weder in der Literatur noch im voranstehenden beschrieben wurden, mit einem * versehen.

Angewandt: Aldehyd	Angewandt: Base	Erhaltenes Thiamid	Schmelzp. oder Siedep.
$C_6H_5.CH{=}O$	NH_3	$C_6H_5.CS.NH_2$	Schmelzp. 116°
$p\text{-}CH_3.C_6H_4.CH{=}O$	CH_3NH_2	$^*p\text{-}CH_3.C_6H_4.CS.NHCH_3$ [1])	Schmelzp. 55°
$C_6H_5.CH{=}O$	$C_{10}H_7NH_2(\beta)$	$^*C_6H_5.CS.NHC_{10}H_7$ [2]) (N-β-Naphtyl-thiobenzamid)	Schmelzp. 106—107°
$C_6H_5.CH{=}O$	$(CH_3)_2.NH$	$C_6H_5.CS.N(CH_3)_2$	Schmelzp. 67°
$C_6H_5.CH{=}O$	$(C_2H_5)_2.NH$	$^*C_6H_5.CS.N(C_2H_5)_2$ [3])	Siedep.$_{18\ mm}$ 194°
$p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH{=}O$	$(CH_3)_2NH$	$^*p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CS.N(CH_3)_2$ [4])	Schmelzp. 68,5°
$C_6H_5.CH_2.CH{=}O$	$(CH_3)_2NH$	$C_6H_5.CH_2.CS.N(CH_3)_2$	Schmelzp. 81°

[1]) 0,1397 g Subst.: 0,1956 g $BaSO_4$. Ber. S 19,39 Gef. S 19,17.
[2]) 0,1700 g „ 0,1485 g $BaSO_4$. Ber. S 12,16 Gef. S 12,00.
[3]) 0,1848 g „ 0,2185 g $BaSO_4$. Ber. S 16,57 Gef. S 16,24.
[4]) 0,1845 g „ 0,2172 g $BaSO_4$. Ber. S 16,41 Gef. S 16,17.

Digitized by Google

II. *Einwirkung des Schwefels auf Gemische von Ketonen mit Aminen.*

Angewandt: Keton	Angewandt: Base	Erhaltenes Thiamid	Schmelzp. oder Siedep.	Bei der Verseifung des Thiamids wurden erhalten
$C_6H_5.CO.CH_3$	$(CH_3)_2NH$	$C_6H_5.CH_2.CS.N(CH_3)_2$	Schmelzp. 80°	
$p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CO.CH_3$	$(CH_3)_2NH$	*$p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH_2.CS.N(CH_3)_2$ [1]	Schmelzp. 75—76°	$p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH_2.COOH$, $(CH_3)_2NH$ und H_2S
$C_6H_5.CO.CH_3$	$(C_2H_5)_2NH$	*$C_6H_5.CH_2.CS.N(C_2H_5)_2$ [2]	Siedep.$_{12\,mm}$ 184°	$C_6H_5.CH_2.COOH$, $(C_2H_5)_2NH$ und H_2S
$p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CO.CH_3$	$(C_2H_5)_2NH$	*$p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH_2.CS.N(C_2H_5)_2$ [3]	Siedep.$_{12\,mm}$ 220°	$p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH_2.COOH$, $(C_2H_5)_2NH$ und H_2S

III. *Einwirkung des Schwefels auf Aldime und Ketimine.*

Angewandte Substanz	Erhaltenes Thiamid	Schmelzpunkt
$C_6H_5CH{=}NCH_3$	$C_6H_5CS.NHCH_3$	79°
*$p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH{=}NCH_3$ [4]	*$p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CS.NHCH_3$ [6]	108—109°
$C_6H_5CH{=}NC_6H_5$	$C_6H_5CS.NHC_6H_5$	99°
*$C_6H_5C{=}NCH_3$ [5] (CH_3)	$C_6H_5CH_2CS.NHCH_3$	63°

[1]) 0,1788 g Subst.: 0,2028 g $BaSO_4$. Ber. S 15,31 Gef. S 15,22.
[2]) 0,1903 g „ 0,2115 g $BaSO_4$. Ber. S 15,46 Gef. S 15,27.
[3]) 0,1844 g „ 0,1767 g $BaSO_4$. Ber. S 13,50 Gef. S 13,16.
[4]) Siedep.$_{18\,mm}$ 129—130° (F. g. i. D.). 0,2718 g Subst.: 23,3 ccm N (18°, 750 mm). Ber. N 9,40 Gef. N 9,92.
[5]) Siedep.$_{10\,mm}$ 96° (F. g. i. D.). 0,1491 g Subst.: 13,2 ccm N (18,5°, 750 mm). Ber. N 10,53 Gef. N 10,27.
[6]) 0,2011 g Subst.: 0,2592 g $BaSO_4$. Ber. S 1768 Gef. S, 17,71.

Digitized by Google

Einwirkung des Schwefels auf die Reaktionsprodukte von Aldehyden und Ketonen mit Ammoniak und Aminen.

1 Mol Aldehyd oder Keton wurde unter Kühlung mit etwas mehr als 1 Mol Ammoniak oder Amin behandelt und das Gemisch nach Zugabe der atomaren Menge Schwefel etwa 3 Stunden im Einschmelzrohr auf etwa 170—180° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert und der erhaltene Extrakt mehrfach mit kleinen Mengen verdünnter Sodalösung, Salzsäure und schließlich Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat beim Eindunsten einen meist bald krystallisierenden Rückstand, der zur Reinigung aus seiner Benzollösung mittels Petroläther gefällt wurde.

Den voranstehenden Angaben völlig entsprechend wurden auch diejenigen Versuche durchgeführt, bei denen der Schwefel auf N-alkylierte Aldimine oder Ketimine zur Einwirkung kam. Zu ihrer Darstellung wurde das Gemisch aus primärem Amin und Aldehyd oder Keton 3—4 Stunden im Einschmelzrohr auf 80—90° erwärmt und das Reaktionsprodukt einer fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

V. Synthese des Hordenins.

(Mitbearbeitet von *F. Finndorf.*[1])

p-Nitro-N-dimethyl-phenylacetamid,

$p\text{-}O_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2CO.N(CH_3)_2$.

p-Nitro-phenylessigsäure wurde nach den Angaben von E. Wedekind[2]) mit nahezu quantitativer Ausbeute in das zugehörige Chlorid übergeführt, das seinerseits ohne vorangehende Reinigung in benzolischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylamin behandelt wurde. Nach beendeter Umsetzung saugte

[1]) a. a. O. S. 207.

[2]) A. 378, 289 (1911).

Digitized by Google

man vom abgeschiedenen Chlorhydrat des Dimethylamins ab und engte das Filtrat zur Krystallisation ein. Hierbei erhielt man in einer Ausbeute von etwa 92 Proz. d. Th. das gewünschte Amid, das nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung übereinstimmend mit den Literaturangaben bei 91° schmolz.

p-Nitro-N-Dimethyl-phenylthioacetamid,
$p\text{-}O_2N—C_6H_4.CH_2CSN(CH_3)_2$.

Zur Darstellung dieses Produktes wurden 12 g des Amids mit einem Gemisch von 5,4 g Phosphorpentasulfid und 8 g Kaliumsulfid zur Umsetzung gebracht. An Xylol wurden insgesamt 300 ccm zu sechs Extraktionen verwandt. Die Durchführung des Versuches geschah entsprechend der auf S. 209 gegebenen Vorschrift. Ausbeute 11,5 g statt 12,9 g, d. i. 90 Proz. d. Th.

Das gelblich-grün gefärbte Thiamid krystallisiert aus Xylol in prismatischen Säulen und aus Wasser, das es in der Kälte sehr schwer löst, in Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 131° (korr.). — Die Löslichkeitsverhältnisse der vorliegenden Schwefelverbindung ähneln denen des N-Dimethyl-phenylthioacetamids.

0,1657 g Subst.: 0,1715 g $BaSO_4$.
$C_{10}H_{12}O_2N_2S$ (Mol. 224,2) Ber. S 14,30 Gef. S 14,29.

[p-Aminophenyl-äthyl]-dimethyl-amin,
$p\text{-}H_2N—C_6H_4.CH_2CH_2.N(CH_3)_2$.

Die Reduktion des voranstehend beschriebenen Thiamids zu der in der Überschrift genannten Base gelang bei Befolgung der auf S. 219 gegebenen allgemeinen Vorschrift. Das schließlich beim Eindunsten des ätherischen Extraktes in einer Ausbeute von 90 Proz. erhaltene Diamin siedete unzersetzt bei 137—138° (F. g. i. D.) unter einem Druck von 6 mm und erstarrte in der Vorlage zu prächtigen farblosen Krystallen vom Schmelzp. 40 bis 42° (korr.).

0,1739 g Subst.: 25,3 ccm N bei 16°, 757 mm.
$C_{10}H_{16}N_2$ (Mol. 164,15) Ber. N 17,07 Gef. N 17,12.

Digitized by Google

Das *Chlorhydrat* erhält man beim Eindunsten der wäßrig-salzsauren Lösung. Zur Reinigung fällt man es aus alkoholischer Lösung mit Äther aus. Schmelzpunkt 261° (korr.).

0,1661 g Subst.: 0,1989 g AgCl.
$C_{10}H_{16}N_2.2HCl$ (Mol. 237,1) Ber. Cl 29,91 Gef. Cl 29,62.

Hordenin.

Eine Lösung von 1,9 g obigen Diamins in 10prozentiger Schwefelsäure wurde in der üblichen Weise durch allmählichen Zusatz einer wäßrigen Lösung von 1,1 g Kaliumnitrit diazotiert und die Diazogruppe durch kurzes Kochen in phenolisches Hydroxyl übergeführt. Nach dem Erkalten wurde die rotbraune Lösung mit Soda übersättigt und das entstandene Hordenin in Äther aufgenommen. Der mit Pottasche getrocknete ätherische Extrakt ergab beim Eindunsten 1,6 g des gewünschten Alkaloids, was einer Ausbeute von 95 Proz. d. Th. entspricht.

Eigenschaften: Die erhaltene Base stimmt in ihrem Verhalten mit den Literaturangaben überein. Sie stellt weiße, geschmack- und geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkt 117,5° (korr.) dar und besitzt ausgesprochenen Phenolcharakter. In Wasser, Alkohol und Äther ist sie leicht löslich; von Benzol wird sie beträchtlich schwerer aufgenommen. In Petroläther und Ligroin ist sie praktisch unlöslich.

Eine alkoholische Lösung der erhaltenen Base gab beim Behandeln mit Jodmethyl ein Jodmethylat, weiße Nadeln vom Schmelzp. 229°[1]) (korr).

VI. Synthese des Hydrastinins.

(Mitbearbeitet von *O. Giese.*[2])

N-Methyl-homo-piperonylsäureamid,

$CH_2:O_2:C_6H_3CH_2CONHCH_3$.

Die Darstellung obigen Amids aus der homo-Piperonylsäure geschah durch zweistündiges Erhitzen ihres

[1]) Rosenmund, B. 43, 310 (1910).
[2]) a. a. O. S. 211.

Digitized by Google

N-Methylammoniumsalzes auf etwa 185—195° unter ständigem Durchleiten von Methylamin. Zur Reinigung wurde das Amid aus xylolischer Lösung mit Ligroin gefällt und beim Absaugen mit Sodalösung gewaschen. Schmelzp. 106° (korr.). Ausbeute 85 Proz. d. Th.

0,1678 g Subst.: 10,85 ccm N bei 20°, 763 mm.
$C_{10}H_{11}O_3N$ (Mol. 193,10) Ber. N 7,26 Gef. N 7,51.

N-Methyl-homo-piperonylsäurethiamid,
$CH_2:O_2:C_6H_3CH_2CS.NHCH_3$.

9,9 g des Amids, 5 g Phosphorpentasulfid und 9 g Kaliumsulfid wurden unter Verwendung von 540 ccm Xylol entsprechend der Vorschrift auf S. 209 zur Reaktion gebracht. Ist das angewandte Amid völlig trocken, so bleibt die Lösung hierbei farblos. Nach etwa einstündiger Einwirkung dekantierte man die xylolische Lösung ab und extrahierte den Rückstand in Zeitabständen von etwa $^1/_2$ Stunde noch 6 Mal mit je 90 ccm Xylol und schließlich 3 Stunden im Soxhlet-Apparat mit Benzol. Die Auszüge mit Xylol wie mit Benzol wurden zur Krystallisation eingeengt und das in der Mutterlauge verbleibende Thiamid mit Hilfe von Petroläther ausgefällt. Man erhält so etwa 8,8 g (= 82 Proz. d. Th.) der gewünschten Schwefelverbindung, die bei 136° (korr.) schmilzt.

Das Thiamid löst sich in Äther, Benzol und Xylol nur mäßig leicht. In Wasser, Ligroin und Petroläther ist es praktisch unlöslich.

0,1051 g Subst.: 0,1196 g $BaSO_4$.
$C_{10}H_{11}O_2NS$ (Mol. 209,2) Ber. S 15,32 Gef. S 15,60.

N-Methyl-homo-piperonylamin,
$CH_2:O_2:C_6H_3CH_2CH_2.NHCH_3$.

Die Darstellung dieser Base gelingt mit einer Ausbeute von etwa 80 Proz. d. Th., wenn man die voranstehend beschriebene Schwefelverbindung in salzsaurer Lösung unter Zusatz von etwas Alkohol (4 g Thiamid, 90 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Alkohol) in der auf

Digitized by Google

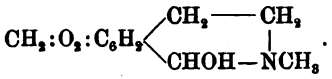
S. 219 beschriebenen Weise elektrolytisch reduziert. Die schließlich erhaltene sekundäre Base zeigt den geforderten Siedep. von 156—158°, 24 mm (F. g. i. D.).

Von den in der Literatur[1]) erwähnten Salzen dieser Base wurden dargestellt:

Pikrat: Schmelzp. 166—167° (korr.). Das Salz besitzt eine rötlichgelbe Farbe und ist in Benzol sehr schwer löslich.

Chlorhydrat: Schmelzp. 183—184° (korr.). Das Salz stellt weiße, in Alkohol leicht lösliche Blättchen dar.

Hydrastinin.



Die Überführung der Base über das (Formyl-methyl)-homo-piperonylamin in Hydrastinin ist nach den Angaben von H. Decker und P. Becker leicht durchführbar.[1])

[1]) A. **395**, 335 (1913).

(Geschlossen am 17. April 1923.)

Digitized by Google

Die Einwirkung von Kaliumacetat auf aliphatische Bromide als Methode zur Konstitutionsbestimmung. I;

von *B. K. Mereshkowsky.*

(Mitteilung aus dem Privatlaboratorium des Verfassers zu Berlin-Steglitz.)

(Eingegangen am 21. Februar 1923.)

Die Methode der Ortsbestimmung für mehrere Halogenatome im Molekül aliphatischer Verbindungen ist bisher sehr wenig ausgearbeitet.

Bei der Untersuchung der Einwirkung des Broms auf Kohlenwasserstoffe brauchte ich eine allgemeine Methode, die diesem Zweck diente. Nach einer ganzen Reihe von in verschiedenen Richtungen angestellten Versuchen bin ich bei der Reaktion mit Kaliumacetat in essigsaurer Lösung stehen geblieben.

Essigsaure Salze wurden mehrfach zur Gewinnung der Ester aus Halogenderivaten benutzt. So war Wurtz[1]) der erste, der bei der Synthese des Glycerins essigsaures Silber und Tribromhydrin anwendete, wobei er das Triacetin des Glycerins (mit sehr geringer Ausbeute) erhielt. In gleicher Weise setzte er Äthylenbromid[2]) um.

Linnemann[3]) untersuchte die Wirkung des essigsauren Silbers auf das von ihm aus Propylenbromid hergestellte Tribrompropan $CH_3.CHBr.CHBr_2$ und erhielt hierbei keinen Ester, sondern unter Abspaltung von Bromwasserstoff Dibrom-propylen. Tawildarow[4]) erreichte beim Erwärmen von Tribromäthan mit alkoholischer Kaliumacetatlösung auf 150° die Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von $CH_2:CBr_2$. Die Arbeit Springs[5]) zeitigte ganz andere Resultate; bei der Einwirkung von Silberacetat in Alkohollösung auf 2,2-Dichlorpropan erhielt er neben Silberchlorid Aceton und Essigsäureanhydrid. Reboul[6]) aber fand bei Einwirkung alkoholischer Kaliumacetatlösung auf 2,2-Dibrompropan nur β-Brom-

[1]) A. **102**, 340 (1857).
[2]) A. ch. (3) **55**, 433 (1859); A. **100**, 110 (1856).
[3]) A. **136**, 56 (1865).
[4]) A. **176**, 24 (1875).
[5]) B. **14**, 758 (1881).
[6]) A. ch. (5) **14**, 465, 479 (1878).

Digitized by Google

propylen. Sabanejeff[1]), der essigsaures Kali auf Tetrabromäthan bei 120—140° einwirken ließ, bekam Tribromäthylen. Er stellte auch fest[2]), daß bei der Wechselwirkung zwischen Kalium- wie Silber-acetat auf Acetylendibromid, auch bei 190° eine Reaktion fast gar nicht stattfindet, sondern sich nur Spuren von Monobromacetylen bilden. Das in sehr geringer Menge außerdem entstehende Produkt, nach Sabanejeff Acetoxy-acetylen, ist in seiner Natur ebenso zweifelhaft wie das Vinylacetat Miasnikoffs[3]), das beim Erhitzen von Vinylbromid mit essigsaurem Kali in Alkohollösung bei 150—170° entstehen soll.

Weitere Arbeiten über die Einwirkung von Kalium- oder Silberacetat auf Mono- und Dibromderivate mit Brom am primären Kohlenstoffatom sind unten angeführt.[4]) Das oben erwähnte Resultat hat sich auch bei der Reaktion von Monobromiden mit Brom am sekundären Kohlenstoff ergeben.[5])

Von späteren Arbeiten, die für die hier behandelte Frage von Interesse sind, erwähne ich die von Pogorshelsky[6]), der die Einwirkung von essigsaurem Kali auf zwei isomere Tribromisobutane untersuchte. 1,2,3-Tribromisobutan ergab einen ungesättigten Bromester: $CH_3.C(CH_2OOCCH_3):CHBr$, das 1,1,2-Isomere dagegen 1,1-Dibromisobutylen $CH_3.C(CH_3):CBr_2$. Schließlich kam Bainbridge[7]), indem er essigsaures Kali auf die Dibromide des Äthans, Propans, n-Butans (mit sekundär gebundenem Brom) und Isobutans wirken ließ, zu folgenden Schlüssen: Äthylenbromid gibt ausschließlich Glykolacetat, Propylenbromid 33 Proz. Diacetin und 20 Proz. α-Brompropylen, Isobutylenbromid gibt vollständig Isocrotylbromid, sekundäres Butylenbromid endlich bis 66 Proz. β-Brompropylen neben einer sehr geringen Menge Diacetin. Vertauscht man essigsaures Kali mit essigsaurem Silber, so bleibt die Reaktionsrichtung dieselbe, nur werden mehr Diacetine gebildet.

---

[1]) A. **178**, 122 (1875).

[2]) A. **216**, 271 (1883).

[3]) A. **115**, 329 (1860).

[4]) C_3H_5Br: Schlagdenhauffen, C. r. **48**, 576 (1859); C_3H_7Br: Rossi, A. **159**, 81 (1871); Linnemann, A. **161**, 31 (1872); $C_5H_{11}Br$: Lieben, Rossi, A. **159**, 74 (1871); $C_6H_{13}Br$: Franchimont, Zincke, A. **163**, 197 usw. (1872); $C_3H_6Br_2$: Wurtz, A. ch. (3) **55**, 438 (1859); Trimethylenbromid: Reboul, A. ch. (5) **14**, 491 (1878); Tetramethylenjodid: Hamonet, C. r. **132**, 632 usw. (1901).

[5]) Friedel, A. **124**, 327 (1862); C_4H_9Br: De Luynes, A. ch. (4) **2**, 422 (1864); $C_5H_{11}Br$: Würtz, A. **148**, 132 usw. (1868).

[6]) Ж. **36**, 1486 (1905); C. **1905**, I, 797.

[7]) Soc. **105**, 2291 (1914).

Digitized by Google

Die behandelte Reaktion gab somit bis heute den einzelnen Forschern keine Möglichkeit, irgendwelche Regelmäßigkeiten abzuleiten. Erst die Zusammenstellung aller existierenden Tatsachen mit den von mir gemachten Ergänzungen erlaubt es, gewisse Gesetzmäßigkeiten bei dieser Reaktion aufzudecken, die es ihrerseits ermöglichen — nach dem Resultat des Prozesses —, ein solch klares Urteil über die Struktur des Ausgangsbromids zu fällen, daß man diese Methode in allen Fällen der Ermittlung des Baues der Halogenderivate der aliphatischen Reihe anwenden kann. In der vorliegenden Abhandlung werden nur von früheren Forschern nicht erwähnte Bromderivate untersucht und lediglich solche neu geprüft, die nicht ganz klar sind oder sich in meine Schemata nicht einreihen lassen wollen. Bromide mit mehr als zwei Bromatomen an *einem* Kohlenstoffatom bleiben hier weg, da angestellte Versuche auf einen komplizierten Reaktionsverlauf deuten. So wurde z. B. aus 1,1,1,2-Tetrabromisobutan ein ungesättigter Bromester erhalten.

Die von mir der Einwirkung von Kaliumacetat unterworfenen Bromide und die daraus resultierenden Produkte sind:

1. $(CH_3)_2:CBr.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2.C:CH_2$
2. $(CH_3)_2:CBr.CBr:C(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2.C(O.CO.CH_3).C(CH_3):CH_2$, $H_2C:(CH_3).C—C(CH_3):CH_2$
3. $CH_3.CHBr.CH_2Br \longrightarrow CH_3.CH:CHBr$, $\longrightarrow CH_3.CH(O.CO.CH_3).CH_2O.COCH_3$
4. $CH_2Br.CHBr.CH_2Br \longrightarrow CH_2:CBr.CH_2.OCOCH_3$, $\longrightarrow CH_2(OCOCH_3).CH(OCOCH_3).CH_2(OCOCH_3)$
5. $CH_3.CHBr.CHBr_2 \longrightarrow CH_3.CBr:CHBr$, $\longrightarrow CH_3.CH:CBr_2$
6. $CH_3.CBr_2.CH_2Br \longrightarrow CH_3.CBr:CHBr$
7. $CH_3(CH_2Br).CBr.CHBr_2 \longrightarrow CH_3(CH_2OCOCH_3).C:CBr_2$

Die Zusammenstellung aller früheren mit den von mir erhaltenen Daten erlaubt es, folgende Gesetzmäßigkeiten aufzustellen.

I. Monobromide. Vom primären und sekundären Kohlenstoffatom wird Brom unter ausschließlicher Bildung von Essigsäureester abgespalten, vom tertiären

Digitized by Google

Kohlenstoffatom unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wobei das Wasserstoffatom von dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom genommen wird.

II. Dibromide. 1. Diprimäre Dibromide geben nur die Ester des entsprechenden Glykols.

2. Primär-sekundäre Dibromide geben: a) ungesättigtes Monobromid, wobei das Bromatom am primären Kohlenstoffatom bleibt (etwa 25 Proz.), und b) Glykoldiacetat. Ebenso verhalten sich *disekundäre* Dibromide. a) entsteht zu $>$ 50 Proz., b) zu $<$ 25 Proz.

3. Primär-tertiäre Dibromide geben ausschließlich ungesättigtes Monobromid mit Brom am primären Kohlenstoff. Ebenso reagieren die *sek.-tertiären* Dibromide; hier bleibt das Brom am sek. C-Atom.

4. Zweifach-tertiäre Dibromide geben doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Bei Nachbarstellung der beiden Bromatome läßt sich als Zwischenprodukt der Ester des ungesättigten Alkohols isolieren.

III. Tribromide. 1. Diprimär-sekundäre Tribromide spalten Brom von einem primären Kohlenstoffatom ab und geben ungesättigte Bromester, $CH_2 = CBr\ldots$ CH_2OOCCH_3.

2. Diprimär-tertiäre Tribromide geben ebenfalls ungesättigte Monoester, wobei aber das dritte Bromatom am primären Kohlenstoffatom bleibt, $CHBr = C<$.

3. Aus disekundär-primären Tribromiden entstehen nur ungesättigte 1,2-Dibromide.

4. Tribromide mit zwei Bromatomen am primären Kohlenstoffatom und einem am tertiären geben ungesättigte Dibromide, $CBr_2 = C<$.

5. Tribromide mit zwei Bromatomen an einem primären Kohlenstoffatom und einem am sekundären geben ein Gemisch ungesättigter Dibromide, unter denen die 1,2-Dibromide bedeutend überwiegen, a) $CHBr = CBr—$; b) $CBr_2 = CH—$.

IV. Tetrabromide reagieren nach dem Schema der Di- und Tribromide.

Digitized by Google

Alle Bromide mit Brom an der Doppelbindung treten nicht in Reaktion.

Bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus einem 1,2-Dibromid-System wird die Doppelbindung stets gegen das bromierte C-Atom hin gelegt.

Sind die Halogene nicht benachbart, so reagieren sie — unabhängig von der Anzahl der Halogenatome im Molekül — gemäß dem Schema der Mono- und Dibromide.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Kaliumacetat und den Bromiden macht die primäre Bildung der Essigsäureester und deren weitere Spaltung wahrscheinlich, z. B. $(CH_3)_2.CBr.CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2.C(OCOCH_3).CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2.C{:}CH_2$.

Wenn man die beschriebenen Regelmäßigkeiten für Konstitutionsfragen heranzieht, empfiehlt es sich, die erhaltenen Ester durch Verseifung in Alkohole und Glykole überzuführen.

Experimenteller Teil.

Die Ausführung der Acetat-Methode ist sehr einfach. $^1/_5$—$^1/_{10}$ Mol des Bromids mischt man mit feingepulvertem, frisch geschmolzenem essigsaurem Kali ($1\,^1/_2$ Mol auf jedes Bromatom) und kocht mit so viel Kubikzentimeter Eisessig, als Gramm essigsaures Kali in Anwendung kamen, auf dem Drahtnetz unter Rückfluß.

Gewöhnlich wird das Ende der Reaktion, deren Dauer von der Stellung des Broms abhängt, daran erkannt, daß nach Abscheidung alles Kaliumbromids die Lösung klar wird.

Die tertiären Bromide geben bereits nach 15—20 Minuten einen starken Niederschlag von KBr, während die primären etwas langsamer reagieren. Bei sekundärer Bindung des Broms beginnt die Abscheidung von KBr erst nach $^1/_2$—$1\,^1/_2$ Stunde. Wenn Ester entstanden sind, die man an ihrem angenehmen Geruch leicht erkennt, darf man nicht mit Wasserdampf destillieren, der sie verseifen würde. Man nimmt in diesem Falle nach Zusatz von Wasser mit Äther auf. Ester wie Bromide sind

Digitized by Google

mit Eisessig außerordentlich flüchtig, daher muß man das mit der Fraktion von 100—125° Übergegangene durch Wasser ausfällen. Die Verseifung der Ester erfolgt am besten durch Kochen mit 20 prozentiger wäßriger Kalilauge unter Rühren.

I. *Mono- und Dibromide.*

1. *2-Brom-isobutan,* $CH_3.C(CH_3)Br.CH_3$. Soweit mir bekannt, wurden Bromide mit Brom am tertiären Kohlenstoffatom noch nicht der Einwirkung des Kaliumacetats unterworfen. Das oben formulierte Bromid, durch Einleiten von Isobutylen in konz. Bromwasserstoffsäure hergestellt, wurde mit essigsaurem Kali in Eisessig gelöst, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das entwickelte Gas wurde durch Absorptionsflaschen mit Wasser, Natronlauge und Brom (Eiskühlung) geleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Überschuß an Brom mit wäßriger Kalilauge entfernt und das erhaltene Öl getrocknet und destilliert. Es wurde ein ganz reines Produkt erhalten, das bei 148—149° siedete und $d_4^{20} = 1{,}7587$ aufwies, d. h. Isobutylenbromid.

2. *Tetramethyl-äthylenbromid,* $CH_3.C(CH_3)Br.CBr(CH_3).CH_3$. Die Darstellung erfolgte nach J. Thiele[1]), nur mit der Abweichung, daß das Pinakon 4 Tage lang auf der Schüttelmaschine mit HBr geschüttelt wurde. Ausbeute aus 25 g Pinakon — 50 g getrockn. Dibromid, d. h. 96% der Theorie. Ein Versuch, bei dem 1 Stunde lang in alkoholischer Lösung[2]) mit Kaliumacetat gekocht wurde, gab als Produkt einer nur teilweisen Reaktion geringe Mengen eines polymeren Dimethylbutadiens.[3]) Daher wurden, mit besserem Erfolg, 25 g Dibromid, 30 g essigs. Kali und 30 ccm Eisessig 15 Min. zum Sieden erhitzt, wo-

[1]) B. 25, 455 (1892).

[2]) Um Polymerisation zu vermeiden. Siehe Mariuza, Ж. 21, 434 (1889); Catusier, A. ch. (6) 26, 486 (1892); Dolezky, Ж. 25, 532 (1893); Harries, A. 383, 157 (1911).

[3]) Vgl. Lebedew, Ж. 42, 449 (1910).

Digitized by Google

nach die Reaktion beendet war. Der Inhalt des Kolbens wurde mit Wasserdampf destilliert, das abgeschiedene Öl mit Chlorcalcium getrocknet. Die Destillation ergab zwei Fraktionen: 1. bei 68—72° und 2. bei 130—160°. Erstere wurde in der Kälte mit metallischem Natrium behandelt und nochmals destilliert. Nach Verdünnung mit Äther wurde ein Überschuß von Brom zugegeben. Nach dem Verdampfen des Äthers und Broms in offener Schale blieben reichlich Krystalle, die, aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisiert, bei 138—139° schmolzen, d. h. reines Tetrabromid des 2, 3-Dimethylbutadiens waren.

0,21113 g Subst.: 0,39403 g AgBr.
$C_6H_{10}Br_4$ Ber. Br 79,57 Gef. Br 79,43.

Die Fraktion vom Siedep. 130—160° wurde durch mehrfache Destillation auf eine solche vom Siedep. 140—150° eingeengt; sie hatte Estergeruch und nahm Brom in heftiger Reaktion auf. Nach jeder Destillation bildeten sich wieder niedrigsiedende Portionen, die mit Brom Dimethylbutadien-tetrabromid ergaben. Folglich muß man in dieser Fraktion den ungesättigten Essigsäure-ester annehmen, der von Mariuza-Chupotsky[1]) mit dem Siedep. 140—145° erhalten worden ist. Seine leichte Zerlegbarkeit wie sein Fehlen im ersten, 1 Stunde währenden Versuch sprechen dafür, daß er, wie erwähnt, ein Durchgangsprodukt zum Butadien ist.

3. *1, 2-Propylenbromid*, $CH_3.CHBr.CH_2Br$. Die Angaben von Bainbridge über die Einwirkung von essigs. Kali auf Propylenbromid konnte ich bestätigen, obwohl ich eigentlich erwartet hatte, daß sein Reaktionsprodukt nicht α-, sondern β-Brom-propylen sei. Die Reaktion begann hier erst nach $^3/_4$ Stunden, was — wie gesagt — eine primär-sekundäre Lagerung der Bromatome anzeigt, und war nach 8 Stunden beendet. Das wie üblich isolierte Öl sott erst bei 55—62°, dann bei 58—60°; eine höhere

[1]) Ж. 21, 433 (1889).

Digitized by Google

Fraktion vom Siedep. 184—186° erwies sich als das Glykol-diacetat.

II. *Tribromide.*

1. *1,2,3-Tribrom-propan.* Wurtz[1]) erhielt bei der Einwirkung von Silberacetat auf dieses Bromid etwa 15% Triacetin. Dem gegebenen Schema nach war hier gleichzeitig ein ungesättigter Monobrom-ester zu erwarten. Die Wiederholung des Versuchs mit Kaliumacetat hat dem Recht gegeben. 28 g krystallinisches Tribromhydrin, 35 g essigs. Kali und 35 ccm Eisessig wurden 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und zweimal mit Äther und dann mit Benzol extrahiert. Der Ätherauszug wurde nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers bei 100 mm Druck fraktioniert. Hauptfraktion 102,5—104,5°, vornehmlich bei 103,5°/100 mm; bei 755 mm sott sie konstant bei 163°.

0,35758 g Subst.: 0,37409 g AgBr.
$C_5H_7O_2Br$ Ber. Br 44,65 Gef. Br 44,52.

n_α^{20} = 1,465046 Gew. d. Bromester bei 0° = 1,515903
n_D^{20} = 1,466694 „ „ „ „ 20° = 1,483065 d_4^0 = 1,48908
n_β^{20} = 1,474382 „ „ H_2O „ 4° = 1,018011 d_4^{20} = 1,45682
n_γ^{20} = 1,481248 MR_D^3 = Ber. 34,24 MK_D^3 = Gef. 34,07.

Henry[2]) erhält den Ester der Konstitution $CH_2{=}CBr{-}CH_2OOCCH_3$ mit dem Siedep. 163—164°, $d^{13} = 1{,}57$, Lespieau[3]) gibt als Siedep. 175—177° an. Die Verschiedenheit meiner Beschreibung gegenüber den Angaben der beiden Autoren hat mich veranlaßt, das Präparat mit dem aus dem Dibromid $CH_2{:}CBr.CH_2Br$ gewonnenen Ester zu vergleichen, wobei das Dibromid von mir durch Destillation rohen Tribromhydrins unter gew. Druck hergestellt wurde. Das unter den üblichen Bedingungen mit Kaliumacetat erhitzte Dibromid lieferte einen Bromester vom Siedep. 103,5°/100 mm, 163 bis

[1]) A. 102, 340 (1857).
[2]) B. 5, 453 (1872).
[3]) A. ch. (5) 11, 245 (1877).

Digitized by Google

164°/762 mm, $d_4^0 = 1{,}48894$; $d_4^{20} = 1{,}45668$, $n_D^{20} = 1{,}466572$, MR_D^2 Ber. 34,24, MK_D^2 Gef. 34,17. Diese Daten fallen so gut mit denen des oben erhaltenen Produkts zusammen, daß man dessen Struktur als festgestellt ansehen kann.

Interessant ist es, daß bei Tribromiden (siehe auch das nächste Beispiel) das Bromatom fester an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist, als an ein primäres, gerade entgegengesetzt wie bei Dibromiden.

Aus dem hochsiedenden Rest der Benzol- und Ätherauszüge wurde eine geringe Menge *Triacetin* (Siedep. 257 bis 260°) isoliert.

2. *1,1,2-Tribrom-propan*, $CH_3—CHBr—CHBr_2$. Wurde zuerst von Reboul[1]) mit dem Siedep. 200—201° gewonnen. Mouneyrat[2]) gibt den Siedep. zu 100—103°/20 mm, zu 200—201°/760 mm, $d^{18} = 2{,}356$ an. Ich stellte den Stoff durch Bromierung des β-Brompropylens gemäß den Angaben Rebouls her.

204 g Propylenbromid, 100 g Kaliumhydroxyd und 300 ccm wäßrige Alkohollösung wurden unter fortwährendem Rühren auf 60—65° erwärmt. Das Gemisch der beiden Monobrompropylene (78 g) wurde 2 Tage und Nächte lang mit 200 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure geschüttelt, wobei vorwiegend β-Brom-propylen HBr addiert. Nach Verdünnung mit Wasser und Trocknen wurden durch Fraktionierung 30 g reines α-Brompropylen vom Siedep. 58 bis 60° erhalten. Zu der mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnten Lösung wurden unter starker Kühlung 14 ccm Brom, ebenfalls in Chloroform hinzugesetzt. Nach dem Waschen mit wäßriger Natronlauge und Trocknen mit $CaCl_2$ wurde fraktioniert. Nach dem Chloroform ging die ganze Substanzmenge bei 89,2°/20 mm über.

0,21877 g Subst.: 0,43805 g AgBr.

$C_3H_5Br_3$ Ber. Br 85,38 Gef. Br 85,21.

$n_\alpha^{20} = 1{,}57016$ Gew. d. Bromid bei 0° = 11,292323
$n_D^{20} = 1{,}573983$ „ „ „ „ 20° = 11,108257 $d_4^0 = 2{,}39384$
$n_\beta^{20} = 1{,}58470$ „ „ H_2O „ 4° = 4,717223 $d_4^{20} = 2{,}35484$
$n_\gamma^{20} = 1{,}593719$ MR_D^2 = Ber. 39,349 MK_D^2 = Gef. 39,347.

---

[1]) A. ch. (5) **14**, 479 (1878).
[2]) C. r. **127**, 274 (1898).

Digitized by Google

Die Eigenschaften dieses Tribromids sind denen des von mir aus Propylenbromid[1]) gewonnenen sehr ähnlich und von denen, die Mouneyrat angibt, grundverschieden. Seinem Präparat war viel Tribromhydrin beigemengt. Zur Wechselwirkung mit essigs. Kali wurden 45 g Tribromid, 30 g essigs. Kali und 30 ccm Eisessig 4 Stunden zum Sieden erhitzt; das abgeschiedene und getrocknete Öl sott zwischen 120° und 145°. Nach mehrfacher Destillation wurden 2 Fraktionen erhalten: Hauptfraktion vom Siedep. 129—130°/759 mm und eine zweite, viel geringere, die bei 123—126° überging. Das ungesättigte Dibromid ist an der Luft sehr unbeständig und zersetzt sich durch Feuchtigkeit so rasch, daß es zur Bestimmung des Brechungsexponenten nötig ist, in die die Flüssigkeit enthaltenden Gläser ein Stück $CaCl_2$ zu legen, da sich sonst die Flüssigkeit trübt und die Bestimmung dann vollständig unmöglich würde. Die erhaltenen Daten stimmen teilweise deswegen nicht ganz mit den berechneten überein. Der Geruch des Dibrompropylens erinnert etwas an den des Phosgens.

0,19997 g Subst.: 0,375453 g AgBr.

$C_3H_4Br_2$ Ber. Br 79,97 Gef. Br 79,90.

$n_\alpha^{20} = 1{,}52618$ Gew. d. Bromid bei $0° = 2{,}082427$

$n_D^{20} = 1{,}529992$ „ „ „ „ $20° = 2{,}043848$ $d_4^0 = 2{,}04558$

$n_\beta^{20} = 1{,}53987$ „ „ H_2O „ $4° = 1{,}018011$ $d_4^{20} = 2{,}00768$

$n_\gamma^{20} = 1{,}549323$ MR_D^2 = Ber. 31,117 MR_D^2 = Gef. 30,751.

Linnemann[2]) gibt für dasselbe Dibromid den Siedep. zu 132°, $d^0 = 2{,}05$, $d^{15} = 1{,}98$ an. Die beiden nachstehenden Formeln stehen dafür zur Diskussion.

I. $CH_2—CBr=CHBr$. II. $CH_3—CH=CBr_2$.

Die Analogie mit dem Verlauf der Reaktion beim Tribromhydrin, aber noch mehr der Vergleich mit dem weiter unten beschriebenen Dibromid, dessen Struktur unstreitig feststeht und der Formel I entspricht, führt auch für das hier erhaltene Dibromid zu dieser Formel.

[1]) A. **431**, 120 (1923).

[2]) A. **136**, 57 (1865).

Digitized by Google

Das Dibrom-propylen vom Siedep. 123—126° hat wahrscheinlich die Formel II, doch wurde es in so geringer Menge erhalten, daß mit ihm keine weiteren Versuche angestellt werden konnten. Verbindungen vom Typus I würden allgemein einen höheren Siedepunkt haben als solche vom Typus II.

3. *1, 2, 2-Tribrom-propan*, $CH_3—CBr_2—CH_2Br$. Dies Tribromid wurde von Reboul[1]) mit dem Siedep. 190 bis 191°, $d^{12} = 2{,}23$, $d^0 = 2{,}349$ erhalten. Ich habe es auf analoge Weise im Sinne der Gleichung

$$CH_3.CBr_2.CH_3 \rightarrow CH_3.CBr:CH_2 \rightarrow CH_3.CBr_2.CH_2Br.$$

hergestellt. Dibrompropan vom Siedep. 112—116° wurde mit alkoholischem Kali gekocht, an das mit Wasser ausgeschiedene und durch Destillation gereinigte β-Brompropylen (Siedep. 48—50°) in Chloroformlösung unter Kühlung Brom angelagert. Das Tribrom-propan sott sehr konstant bei 80,6°/20 mm.

0,20552 g Subst.: 0,411602 g AgBr.
$C_3H_5Br_3$ Ber. Br 85,38 Gef. Br 85,23.

$n_\alpha^{20} = 1{,}56247$ Gew. d. Bromid bei 0° = 11,023689
$n_D^{20} = 1{,}566963$ „ „ „ „ 20° = 10,84 $d_4^0 = 2{,}33690$
$n_\beta^{20} = 1{,}577794$ „ „ H_2O „ 4° = 4,717223 $d_4^{20} = 2{,}29854$
$n_\gamma^{20} = 1{,}585556$ MR_D^2 = Ber. 39,349 MR_D^2 = Gef. 39,905.

Zur Reaktion mit essigs. Kali wurden 22 g Tribromid, 15 g Kaliumacetat und 15 ccm Eisessig 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Abscheidung von Kaliumbromid begann nach $1^1/_2$ Stunden. Das auf die übliche Weise isolierte ungesättigte Dibromid sott bei 128,5 bis 129,5°/758 mm.

0,22561 g Subst.: 0,42349 g AgBr.
$C_3H_4Br_2$ Ber. Br 79,97 Gef. Br 79,88.

Seine Konstanten sind mit denen des oben beschriebenen Dibrom-propylens fast identisch: $d_4^0 = 2{,}04327$, $d_4^{20} = 2{,}00532$; $n_D^{20} = 1{,}532052$, MR_D^2 = Ber. 31,117, MR_D^2 = Gef. 30,887.

---

[1]) a. a. O. S. 481.

Digitized by Google

Da die Bildungsweise eindeutig die Formel I (S. 240) fordert, so ist damit auch die Konstitution der aus 1, 1, 2-Tribrom-propan entstandenen Verbindung sichergestellt.

Über die Reaktion der *Tetrabromide* mit Kaliumacetat habe ich schon in der letzten Abhandlung berichtet. Ich habe dort gezeigt, daß 1, 1, 2, 3-Tetrabrom-isobutan nach dem auf S. 233 gegebenen Schema sich umsetzt.[1]) Da die Eigenschaften des früher beschriebenen Esters nicht ganz dem reinem Präparate entsprechen, teile ich hier die Konstanten des aus synthetischem Tetrabromid erhaltenen Bromesters mit.

n_α^{20} = 1,513898 Gew. d. Bromesters bei 0° = 8,389351
n_D^{20} = 1,517607 „ „ „ „ 20° = 8,255206 d_4^0 = 1,77845
n_β^{20} = 1,527015 „ „ H_2O „ 4° = 4,717223 d_4^{20} = 1,75001
n_γ^{20} = 1,53509 MR_D^2 Ber. 47,05 MR_D^2 Gef. 46,925.

Der durch Verseifung des ungesättigten Dibromesters erhaltene Alkohol $CH_3.(CH_2OH)C:CBr_2$ hat noch eine nähere Kennzeichnung durch Bestimmung seiner physikalischen Konstanten erfahren, die hier mitgeteilt werden. Schmelzp. 31°.

0,33275 g Subst.: 0,54272 g AgBr.

$C_4H_6OBr_2$ Ber. Br 69,53 Gef. Br 69,41.

n_α^{20} = 1,556423 Gew. d. Bromalkohol bei 0° = 2,05057
n_D^{20} = 1,560942 „ „ „ „ 20° = 2,02108 d_4^0 = 2,02099
n_β^{20} = 1,571956 „ „ H_2O „ 4° = 1,01464 d_4^{20} = 1,99193
n_γ^{20} = 1,580662 MR_D^2 = Ber. 37,26 MR_D^2 = Gef. 37,39.

[1]) A. **431**, 128 (1923).

Digitized by Google

Über Halochromie.

II. Die Halochromie-erscheinungen der Äthylenkohlenwasserstoffe und ihre Bedeutung für die Theorie der halochromen Verbindungen;

von *Siegfried Skraup* und *Leo Freundlich.*

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 8. März 1923.)

I. Beziehungen zwischen Carbinol- und Äthylen-Halochromie.

Bei Untersuchungen über den Einfluß, den willkürlich gewählte wechselnde Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit irgendwelcher Typen organischer Stoffe ausüben, hatten wir uns u. a. als einem Beispiel dieser Art den Halochromie-erscheinungen an Carbinolen zugewandt.[1]) Nachdem die z. B. durch die Arbeiten von Skraup und Moser[2]) über Benzoxazolringaufspaltung oder die Studien Meerweins[3]) über Pinakolinumlagerungen vermittelten Kenntnisse über die Reihenfolge verschiedener Substituenten erlauben, deren Wirkung quantitativ abzustufen, war das dazu benutzt worden, das genannte Gebiet der Carbinolhalochromie in bestimmten Richtungen zu erweitern. Es geschah dies einmal gewissermaßen qualitativ durch die Feststellung, daß auch gemischt aliphatisch-aromatische Carbinole, ja sogar sekundäre und primäre Alkohole Halochromie zeigen, wie dies nach den Überlegungen zu erwarten war, die in den zitierten

[1]) B. **55**, 1073 (1922). Diese Arbeit möge nachträglich bezeichnet werden: Über Halochromie. I. Zur Kenntnis der Halochromie-erscheinungen bei Carbinolen.

[2]) A. **419**, 1 (1919). B. **55**, 1080 (1922).

[3]) A. **419**, 121 (1919).

Digitized by Google

Arbeiten näher ausgeführt sind. Sodann hatte uns aus verschiedenen Gründen die mehr quantitative Untersuchung bei diesen neuen Fällen interessiert, wie sie bei der Baeyerschen sogenannten „Basizitätsbestimmung", besser ausgedrückt, bei der Messung des Hydrolysengleichgewichtes der halochromen Lösungen, zum Ausdruck kommt. Wir konnten in dieser eine neue Methode zur Bestimmung der relativen Valenzbeanspruchung von Substituenten erblicken, was schon bei einigen neuen Beispielen Anwendung fand. Durch die Parallele zwischen dem Dissoziationsgrad eines Hexaarylāthans und der Basizität des entsprechenden Triarylcarbinols, die wir unserer Erwartung gemäß feststellten,[1]) wird die Methode ebenso gestützt wie durch die Übereinstimmung ihrer Resultate mit den bei der Ringaufspaltung von Benzoxazolhomologen[2]) gefundenen. Unsere früheren diesbezüglichen Angaben werden durch die folgenden bestätigt und ergänzt:

	Basizität	Halochromiefarbe
von meta-Nitro-Triphenylcarbinol:	0,56	orange
„ para-Nitro- „ :	17,74	rötlichgelb
„ para-Carboxy- „ [3]):	1,08	gelb

Daß Basizität und Halochromiefarbe durch Substitution nicht parallelgehend beeinflußt wird, wie H. Kauffmann bereits nachgewiesen hat[4]), bestätigen diese wie auch eine Anzahl unserer früheren Beispiele, besonders die Benzilsäure und ihre Ester.

Um aus den Resultaten einer Basizitätsmessung irgendwelche Schlüsse ziehen zu können, muß nach derselben das angewandte Carbinol unverändert und möglichst quantitativ zurückerhalten werden. Nach Baeyer[5])

---

[1]) B. **55**, 1076 (1922).

[2]) B. **55**, 1086 (1922).

[3]) Nach B. **34**, 3080 (1901) und B. **37**, 656 (1904) aus Diphenyl-p-tolylessigsäure über Diphenyl-p-tolylcarbinol dargestellt.

[4]) B. **46**, 3788 (1913).

[5]) B. **38**, 1156 (1905).

Digitized by Google

werden nämlich Triarylcarbinolsulfate durch Alkohol unter Bildung von (farblosen) Äthern zersetzt, deren Auftreten die quantitative Messung der Hydrolyse unmöglich macht. Bei den bisher untersuchten Fällen tertiärer Carbinole trat dieser Mißstand niemals ein, dagegen erhielten wir aus der halochromen Eisessig-Schwefelsäurelösung des Benzhydrols (und einiger anderer sekundärer Carbinole) nach dem Zusatz von Alkohol den Benzhydryläthyläther, von Wasser allein das Benzhydrylazetat (und ihre Analogen). Dem Zahlenwert für die „Basizität" des Benzhydrols in unserer ersten Arbeit kommt somit keine Bedeutung zu.[1])

Wieder anders verhielten sich die gemischt aliphatisch-aromatischen Carbinole, deren Halochromie wir seinerzeit beschrieben. Sie wurden beim Verdünnen ihrer halochromen Lösung nicht als unveränderte Carbinole (oder ihre Äther bzw. Ester) zurückerhalten, sondern statt ihrer die *Äthylen*kohlenwasserstoffe, welche sich durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen bilden. (Also nicht (R_2):C(OH).CH_2.R, sondern statt dessen (R_2):C=CH.R). Es war uns außerdem aufgefallen, daß die Äthylenderivate, denen man bei der Darstellung von Carbinolen leicht begegnet, in Eisessig-Schwefelsäure Farbenerscheinungen zeigen, die denen der zugehörigen Carbinole vollkommen entsprechen. Es lag nahe, zur Erklärung anzunehmen, daß unter der Wirkung der Schwefelsäure eine Wasseraddition an das Äthylen statthabe, wie sie bei der Einwirkung von Säuren auf solche ja leicht erfolgt.[2]) Auf diese Weise würden sich teilweise die halochromen

---

[1]) Es erscheint durchaus möglich, auch sekundäre Carbinole aufzufinden, bei denen die Hydrolyse der halochromen Lösung rein zur Geltung kommt, zumal der primäre 2,4-Dinitrobenzylalkohol, wie in der ersten Arbeit betont wurde, tatsächlich unverändert zurückerhalten werden kann. Versuche in dieser Richtung sind begonnen.

[2]) Literaturzusammenstellung z. B. Weyl, Methoden d. org. Chemie. Leipzig 1911, II, 633/634.

Digitized by Google

Carbinole bilden. Wie weitgehend dies der Fall war, mußte sich durch vergleichende „Basizitätsbestimmung" äquivalenter Mengen des Äthylens und des zugehörigen Carbinols feststellen lassen. Diese ergab nun das höchst überraschende Resultat, daß dabei praktisch *dieselbe „Basizität"* gefunden wurde (s. Abschnitt IV).

Das würde einmal bedeuten können, daß unter unseren Versuchsbedingungen das Äthylen *quantitativ* zum Carbinol hydratisiert würde, was immerhin recht auffällig wäre. Andererseits mußte damit gerechnet werden, daß die gemischten Carbinole in Gegenwart der Schwefelsäure teilweise in die zugehörigen Äthylene übergehen, wobei anscheinend von beiden Seiten dasselbe Gleichgewicht erreicht wird. Durch dessen Einstellung werden natürlich die gemessenen „Basizitäten" um den Bruchteil gefälscht, der auf die Äthylenbildung entfällt. Um diesen festzustellen und danach die Basizitätswerte zu korrigieren, mußte das Äthylenderivat als solches bestimmt werden, wofür sich, wie wir fanden, die Zugabe von Brom-Eisessiglösung von bekanntem Gehalt zu unseren Lösungen in Eisessig und nach Jodkaliumzusatz Rücktitration mit Natriumthiosulfat einigermaßen eignet. Zwar erfolgt die Bromaddition bei den von uns zu wählenden Konzentrationen noch nicht quantitativ, doch ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, daß das Gleichgewicht Carbinol $\rightleftharpoons$ Äthylen + H_2O in der halochromen Lösung bei *mindestens* 86 Proz. Äthylen liegt.

Lösungsmittel pro Millimol Substanz	Verbrauchte Brommenge bei	
	Diphenyl-propen	Diphenyl-äthylcarbinol
10,5 ccm Eisessig	60 Proz.	—
42,0 „ „	79 „	—
10,5 „ „ + 10,5 ccm 50 proz. Eisessig-Schwefelsäure	86 „	86,0 Proz.
10,5 „ „ + 10,5 ccm 50 proz. Eisessig-Schwefelsäure + 5,62 ccm Alkohol .	99 „	99,5 „

Digitized by Google

Wollte man nun eine Umrechnung der bei der Hydrolyse sich ergebenden scheinbaren „Basizität" des Carbinolanteils auf 100prozentiges Carbinol vornehmen, so würden diese Werte schon recht ungenau. Außerdem würden sich vor allem für die Alphyle Wirkungswerte ergeben, die diese vollständig in die Reihe der Aryle stellten, was jedoch mit allen früheren Untersuchungsbefunden und Erfahrungen in solch grundsätzlichem Widerspruch steht, daß wir die obige Erklärung für die Farbenerscheinung bei den Äthylenen, den Übergang in die Carbinole, als *alleinigen* Grund fallen lassen mußten und uns zu der Überzeugung gedrängt sahen, daß auch *ungesättigte Kohlenwasserstoffe als solche* Halochromieerscheinungen geben können.

Diese im folgenden exakt bewiesene Feststellung macht die *Zahlenwerte* für die Basizität solcher gemischter Carbinole in unserer ersten Arbeit ziemlich bedeutungslos. Höchstens ihre *Reihenfolge* dürfte auf die Valenzbeanspruchung der nahe zusammengehörigen Alkyle wohl darum einen Schluß erlauben, als die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist, daß die Salzbildung des Carbinols und die Addition der Säure an die Äthylene zu derselben Verbindung führen.

Unter dem Gesichtspunkt, daß auch ungesättigte *Kohlenwasserstoffe* Halochromieerscheinungen geben, sind offenbar auch Resultate der Arbeiten von Hess und Weltzien[1]), sowie von Ziegler und Ochs[2]), die die Halochromie ungesättigter Carbinole als Reaktion der Carbinolgruppe ansehen, teilweise mit Vorsicht aufzunehmen. Insbesondere die Basizitätsmessung ungesättigter Carbinole, die sich letztere Autoren[3]) vorbehalten haben, wird wenig besagen, wenn nicht von Fall zu Fall die Beteiligung der Äthylenverbindungen

---

[1]) B. 54, 2511 (1921).
[2]) B. 54, 3003 (1921); B. 55, 2257 (1922).
[3]) a. a. O. S. 2266.

Digitized by Google

beim Zustandekommen der Halochromie ausgeschlossen werden kann.[1])

II. Dissoziationskonstanten der halochromen Äthylen-Addukte.

Da die Halochromie-erscheinungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure wegen der wenigstens teilweise immer möglichen Carbinolbildung nicht völlig eindeutig sind, wählten wir nach Pfeiffers[2]) Vorbild als Additionskomponenten Zinnchlorid und Zinnbromid, deren Addukte in jeder Richtung denen der starken Säuren entsprechen. Sie gaben mit allen bis jetzt untersuchten Aryl-äthylenen ausgesprochene Farbreaktionen. Bei Phenyl-stilben und einer Anzahl von Diaryl-äthylenen haben wir diesen Vorgang quantitativ verfolgt. Qualitativ stellten wir fest, daß auch *Anethol* $CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CH_3$, ein Monoaryl-äthylen, sich mit Zinnbromid in benzolischer Lösung gelb färbt. Selbst rein aliphatische und alizyklische Äthylene geben damit Farbenreaktionen, so wird z. B. mit dem käuflichen Amylen[3]) eine gelbe, mit Pinen eine orangefarbene, bald rot werdende Lösung bei Zusatz von Zinntetrabromid in Benzol erhalten. Camphen dagegen gibt damit keine Halochromie, sondern eine weiße, nicht näher untersuchte Trübung. Auch bei einem Acetylenderivat, dem Tolan, stellten wir Färbung mit Zinntetrachlorid fest. Weitere Untersuchungen werden lehren, wie weit sich noch der Erscheinungsbereich der Halochromie erstreckt.

Die Halochromie-natur dieser Färbungen stützten wir durch die Feststellung, daß beim Verdünnen der halochromen Lösung die Farbe weit mehr verblaßt, als

---

[1]) Einer Privatmitteilung von H. Kauffmann zufolge gibt die Basizitätsbestimmung bei ungesättigten Ketonen vom Typus des Dibenzalacetons die „phantastischsten Werte" im Gegensatz zu ihrer Brauchbarkeit bei Triarylcarbinolen.

[2]) z. B. A. **376**, 285 (1910). A. **412**, 253 (1917). B. **51**, 187 (1918).

[3]) Zusammensetzung siehe Beilstein, I, 214 (Berlin 1918).

Digitized by Google

dem Verdünnungsvorgang allein entspräche. Durch diese Abweichung vom Beerschen Gesetz war erwiesen, daß gefärbte Additionsprodukte von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Zinnhalogeniden vorlagen, die in die farblosen Komponenten dissoziieren.

Mit Hilfe des Colorimeters kann man die Abhängigkeit der Absorption von der Verdünnung meßbar verfolgen. Da bekanntlich die Konzentrationen des färbenden Bestandteils sich umgekehrt verhalten wie gleich stark absorbierende Schichtdicken, kann man durch Verbindung dieser Beziehung mit dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziationskonstante des Additionsprodukts errechnen. Weil die Dissoziationskonstante unabhängig von der Verdünnung sein muß, und diese Bedingung nur für ein ganz bestimmtes Molekularverhältnis der beiden Komponenten erfüllt ist, kann man durch Berechnung von K bei verschiedenen Verdünnungen dieses Verhältnis ermitteln.[1])

Fall 1. Für den Fall, daß sich zwei Komponenten A und B im Molekularverhältnis 1:1 zu dem Additionsprodukt AB vereinigen, gilt die Gleichung

$$A + B = AB.$$

Ist die Ausgangskonzentration $[A] = \frac{a}{v/2}$ und $[B] = \frac{B}{v/2}$ und ist $[AB]$ im Gleichgewicht $\frac{x}{v}$, so ist im Gleichgewicht nach der Vereinigung von A und B: $[A] = \frac{a-x}{v}$ und $[B] = \frac{b-x}{v}$. Dann gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\frac{a=x}{v} \cdot \frac{b-x}{v}}{x/v} = K$$

[1]) Auf etwas anderer Grundlage ermittelt Ostromisslenski [B. 44, 268 (1911)] colorimetrisch die Zusammensetzung einer Molekülverbindung (nicht ihre Dissoziationskonstante). In den Fällen, in denen sonst Dissoziationskonstanten colorimetrisch bestimmt wurden [z. B. Cundall, Ph. Ch. 9, 640 (1892); 19, 174 (1896); Donnan, Ph. Ch. 9, 465 (1892); Hildebrand, El. Ch. Z. 14, 349 (1908)], war ein Grenzwert des Assoziationsgrades zugrunde gelegt, mit dem verglichen wurde, während dies nach obigen Ableitungen nicht nötig ist und bei unseren Beispielen auch kaum möglich war.

Digitized by Google

oder

$$\frac{(a-x)(b-x)}{x} = K \cdot v .$$

Es ist daher bei der Verdünnung v_1:

(I) $$\frac{(a-x_1)(b-x_1)}{x_1} = K \cdot v_1 ,$$

und bei der Verdünnung v_2:

(II) $$\frac{(a-x_2)(b-x_2)}{x_2} = K \cdot v_2 .$$

Nach dem Absorptionsgesetz gilt, wenn man die gleich stark absorbierenden Schichtdicken mit d_1 und d_2 bezeichnet:

$$\frac{x_1}{v_1} : \frac{x_2}{v_2} = d_2 : d_1 .$$

Oder

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{d_2 v_1}{d_1 v_2} .$$

Setzt man $\frac{d_2 v_1}{d_1 v_2} = \lambda$, so erhält man:

(III) $$x_1 = \lambda x_2 .$$

Durch Division von Gl. I durch Gl. II erhält man:

I/II: $$\frac{(a-x_1)(b-x_1)}{(a-x_2)(b-x_2)} = \frac{v_1}{v_2} \cdot \lambda .$$

Drückt man x_1 durch Gleichung III aus, so erhält man eine quadratische Gleichung für die eine Unbekannte (x_2), für die man nach entsprechender algebraischer Behandlung folgende Beziehung erhält:

$$x_2 = \frac{(a+b)(1-v_1/v_2) \pm \sqrt{\left((a+b)(1-v_1/v_2)\right)^2 - 4ab\left(\lambda - \frac{v_1}{v_2}\right)\left(1/\lambda - \frac{v_1}{v_2}\right)}}{2(\lambda - v_1/v_2)} .$$

Da x immer kleiner als a oder b sein muß, muß zur Berechnung von x immer die Differenz der beiden Glieder im Zähler genommen werden. Setzt man den errechneten Wert von x_2 in Gl. II ein, so erhält man den gesuchten Wert für die Dissoziationskonstante K.

Fall II. Für den Fall $2A + B = A_2B$ gilt analog:

(I) $$\frac{(a-2x_1)^2(b-x_1)}{x_1} = K v_1^2 .$$

(II) $$\frac{(a-2x_2)^2(b-x_2)}{x_2} = K v_2^2 .$$

(III) $$x_1 = \lambda x_2 ;$$

wobei wieder $\lambda = \frac{d_2 v_1}{d_1 v_2}$.

I/II: $$\frac{(a-2x_1)^2(b-x_1)}{(a-2x_2)^2(b-x_2)} = (v_1/v_2)^2 \lambda .$$

Digitized by Google

Durch entsprechende algebraische Behandlung erhält man für x_2 eine Gleichung dritten Grades mit folgender Beziehung:

$$y^3 + \frac{3a_0a_2 - a_1^2}{3a_0^2}\,y + \frac{27a_0^2a_3 - 9a_0a_1a_2 + 2a_1^3}{27a_0} = 0.$$

Hierbei ist

$$y = x_2 + \frac{a_1}{3a_0}$$
$$a_0 = 4\left((v_1/v_2)^2 - \lambda^2\right)$$
$$a_1 = 4(a+b)\left(\lambda - \frac{v_1}{v_2}\right)^2$$
$$a_2 = a\,(4a+b)\left((v_1/v_2)^2 - 1\right)$$
$$a_3 = a^2\,b\left(1/\lambda - (v_1/v_2)^2\right).$$

Hieraus läßt sich x_2 und durch Einführen seines Wertes in Gl. II die Dissoziationskonstante K berechnen.

Bei den Additionen von Äthylenderivaten mit Zinnchlorid und -bromid rechneten wir von vornherein mit den Typen AB und A_2B, wenn A das Äthylenderivat und B das Zinnhalogenid bedeutet. Wir erhielten für Diphenyl-buten und Zinnbromid konstante Werte für den Typus A_2B, für alle übrigen Additionen für den Typus AB.

Unsere Absorptionsvergleiche nahmen wir in dem Colorimeter nach Dubosqc vor. Wir gaben zu 1 ccm einer 0,79-molaren Lösung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs in sorgfältig gereinigtem, über Natrium getrocknetem Benzol 1 ccm einer 2,2-molaren Lösung des Zinnhalogenids. Setzen wir in unserer Formel $a = 0{,}79$, $b = 2{,}2$, so beträgt $v_1 = 2$. Durch Hinzufügen von jeweils 2 ccm Benzol wurde die Verdünnung v_2 auf 4, 6, 8 usw. erhöht, je nachdem, wie weit die Farbstärke noch einen exakten Farbenvergleich zuließ. Es wurden bei jeder Verdünnung mehrere Einstellungen im Vergleich zur Verdünnung v_1 gemacht. Die ermittelten Schichtdickenverhältnisse d_2/d_1 stimmten meistens innerhalb 6 Proz. untereinander überein. Nur ausnahmsweise betrug der Unterschied mehr. Trägt man in einem Koordinatensystem auf der Abszisse die Verdünnungen v_2 und auf der Ordinate d_2/d_1 ab, so erhält man für diese Beziehung jeweils eine regelmäßige Kurve. Da die gefundenen d_2/d_1-Werte bald über, bald unter der Kurve liegen, kann man aus den bei verschiedenen Verdünnungen gefundenen Schichtdickenverhältnissen den wahrscheinlichsten Verlauf der Kurve ermitteln und auf diese Weise eine Korrektur der Einzelwerte vornehmen.[1]) Dies ist zur

[1]) Die größten Abweichungen zeigen sich bei der kleinsten Verdünnung.

Digitized by Google

Berechnung der Konstanten erforderlich, da Fehler von 1 Proz. bei dem Schichtdickenverhältnis sich meist mit 10 Proz. und mehr bei der Dissoziationskonstante auswirken. Auf diese Weise erhält man für die letztere Werte, die etwa innerhalb 10 Proz. untereinander übereinstimmen. Noch größer sind die Fehler, die sich bei der Berechnung der Dissoziationskonstanten einer Verbindung vom Typus A_2B geltend machen. Ein Fehler im Schichtdickenverhältnis von 1 Proz. wirkt sich da zu etwa 15—20 Proz. bei der Konstanten aus.

Bei den an sich sehr großen Unterschieden der Dissoziationskonstanten unserer Beispiele unter sich spielt diese Ungenauigkeit der Methode für die im folgenden gezogenen Schlüsse ersichtlich keine Rolle.

Im folgenden sind die ermittelten Schichtdickenverhältnisse, die berechneten assoziierten Anteile (x_2) bei den verschiedenen Verdünnungen und die daraus errechneten Dissoziationskonstanten der untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Die Abweichung vom Beer*schen Gesetz*[1]) wird durch den Unterschied der Verhältnisse v_2/v_1 und d_2/d_1 deutlich illustriert.

v_2	$\frac{v_2}{v_1}$	d_2/d_1	x_2	K	d_2/d_1	x_2	K
		Stilben + $SnCl_4$, gelb.			Phenyl-stilben + $SnCl_4$, orangestichig gelb.		
4	2	4,13	0,017956	23,46	3,64	0,057875	6,775
6	3	9,30	0,009279	23,04	8,0	0,042620	6,305
8	4	16,75	0,008597	24,86	14,0	0,028816	7,169
10	5	26,3	0,007085	24,23	21,3	0,026416	6,282
12	6	38,0	0,006135	23,36	31,0	0,019550	7,161
			Mittelw. f. K	23,8			6,74
		α,α-Diphenyl-propen + $SnCl_4$, gelb.			α,α-Diphenyl-buten + $SnCl_4$, gelbstichig grün.		
4	2	3,35	0,1251	2,757	2,45	0,4730	0,289
6	3	7,0	0,09125	2,691	4,30	0,4103	0,276
8	4	12,2	0,06570	2,941	6,55	0,3586	0,277
10	5	18,2	0,05936	2,635	9,2	0,3195	0,277
12	6	25,1	0,04723	2,821	12,3	0,2858	0,281
			Mittelw. f. K	2,75			0,280

[1]) Durch diese Abweichung ist sichergestellt, daß die farblosen Komponenten sich zu einem gefärbten Addukte vereinigen, das in erstere dissoziiert. (Die Farbe verblaßt weit stärker als der Verdünnung entspricht.)

Digitized by Google

v_2	$\frac{v_1}{v_2}$	d_2/d_1	x_2	K	d_2/d_1	x_2	K
		α,α-Diphenyl-äthylen + $SnCl_4$, grünstichig gelb (lichtschwach).			α-p-Anisyl-α-phenyl-propen + $SnCl_4$, orange.		
4	2	2,35	0,5394	0,1929	2,08	0,7334	0,0283
6	3	3,98	0,4820	0,1830	3,16	0,7248	0,0221
8	4	6,0	0,4222	0,1936	4,36	0,7018	0,0237
10	5	8,4	0,3734	0,2038	5,70	0,6665	0,0266
12	6	11,1	0,3586	0,1846	7,05	0,6466	0,0287
			Mittelw. f. K	0,192			0,0259
		Phenyl-stilben + $SnBr_4$, schwachorange.			α,α-Diphenyl-propen + $SnBr_4$, orangestichig gelb.		
4	2	4,13	0,017956	23,46	3,8	0,031507	13,05
6	3	9,30	0,009279	23,04	8,4	0,021740	12,84
8	4	16,75	0,008597	24,86	14,7	0,017547	12,01
10	5	26,3	0,007085	24,23	23,0	0,012932	13,14
12	6	38,0	0,006135	23,36	33,0	0,010859	12,79
			Mittelw. f. K	23,8			12,8
		α,α-Dianisyl-propen + $SnBr_4$, rot.			α-Anisyl-α-phenyl-propen + $SnBr_4$, rotorange.		
4	2	2,67	0,36449	0,5357	2,23	0,61957	0,1087
6	3	5,07	0,27816	0,5629	3,72	0,54959	0,1203
8	4	8,05	0,23450	0,5820	5,38	0,50880	0,1196
10	5	11,59	0,20553	0,5672	7,20	0,47745	0,1128
12	6	15,65	0,19296	0,5485	9,20	0,44966	0,1104
			Mittelw. f. K	0,559			0,114

v_2	$\frac{x_2}{v_1}$	d_2/d_1	x_2	K	v_2	$\frac{v_2}{v_1}$	d_2/d_1	x_2	K
		p-Anisyl-phenyl-äthylen + $SnBr_4$, grüngelb.[1])					2 Diphenyl-buten + $SnBr_4$, citronengelb.		
8	2	5,2	0,115682	1,520	4	2	5,4	0,20886	0,0845
12	3	13,3	0,080738	1,551	6	3	12,25	0,14343	0,0943
16	4	24,55	0,058500	1,697	8	4	21,1	0,11010	0,1009
20	5	40,15	0,047612	1,678	10	5	32,5	0,089123	0,0829
			Mittelw. f. K	1,61	12	6	46,5	0,071032	0,0874
									0,090

[1]) Bei Anisyl-phenyl-äthylen wurde nur mit halber Konzentration im Vergleich zu den übrigen Fällen gearbeitet, da es bei der Verdünnung 2 gelborange, bei der Verdünnung 4 grüngelb gefärbt und erst diese Farbe für weitere Verdünnungen vergleichbar ist.

Digitized by Google

Die Tatsache, daß sich aus den gefundenen Werten eine Konstante ermitteln läßt, beweist, daß die Dissoziation dieser Additionsprodukte dem Verdünnungsgesetz hier durchgehends gehorcht, während das bekanntlich bei den Elektrolyten von ähnlich hohem Dissoziationsgrad nicht der Fall ist. Wir haben hier eine Parallele zu den charakteristischen Unterschieden von Molekül- und Ionengittern in Krystallen vor uns.

Die Isolierung der Äthylenaddukte, die für unsere Zwecke ohnehin nicht von Bedeutung war, gelang uns nicht. Da diese Additionsprodukte sehr große Dissoziationskonstanten haben, ist das leicht verständlich. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt nämlich, daß beispielsweise bei einem leicht löslichen Additionsprodukte von der Dissoziationskonstanten $K = 1$, das zu 99,9 Proz. undissoziiert vorliegen soll, die Verdünnung 0,0001 oder seine Konzentration 10000 sein müßte. Dann sind aber Konzentrationen erforderlich, die natürlich gar nicht herzustellen sind.

$$\frac{0{,}1^2}{99{,}9} = Kv. \quad \text{Für } K = 1\text{: } v = 0{,}0001.$$

Da hier Gleichgewichte gemessen werden, ist ein Schluß auf die Affinität zwischen den einzelnen Komponenten zulässig. Der Einfluß der einzelnen Lösungsmittel hierbei läßt sich nach den Überlegungen van t'Hoffs[1]) und den Arbeiten von Dimroth[2]) durch Berücksichtigung der Löslichkeit der beteiligten Stoffe eliminieren, was in unserem Falle aus experimentellen Gründen unmöglich war. Da jedoch fast alle untersuchten Kohlenwasserstoffe (mit Ausnahme von Dianisylpropen) in Benzol, dem von uns angewandten Lösungsmittel, sehr leicht löslich sind, also *vergleichbare* Löslichkeitsverhältnisse vorliegen, glauben wir aus den Dissoziationskonstanten in Benzol auf die relativen Affinitäten

[1]) Vorlesungen über theoret. u. physikal. Chemie, 2. Aufl., I, 217.
[2]) **A. 377**, 13 (1911); **399**, 91 (1913).

Digitized by Google

schließen und somit ziemlich allgemein gültige Schlüsse ziehen zu können.[1])

Zunächst interessierte uns der Einfluß verschiedener Substituenten im Äthylen auf die Dissoziationskonstante.

		Diss.-Konst. K des Addukt. mit		Farbe des Adduktes mit	
		$SnCl_4$	$SnBr_4$	$SnCl_4$	$SnBr_4$
1.	Stilben	23,8	—	gelb	—
2.	Phenylstilben . . . . . $(C_6H_5)_2C:CH.C_6H_5$	6,74	23,8	orangestichig gelb	orange
3.	Diphenylpropen . . . . $(C_6H_5)_2:C:CH.CH_3$	2,75	12,8	gelb	orangestichig gelb
4.	α-, α-p-Anisyl-phenyl-äthylen[2]) $(C_6H_4.OCH_3)(C_6H_5)C:CH_2$	— [3])	1,61	—	gelb (vgl. S. 253 Anm.)
5.	Dianisylpropen . . . . . $(C_6H_4.OCH_3)_2:C:CH.CH_3$	— [3])	0,553	—	rot
6.	Diphenylbuten . . . . . $(C_6H_5)_2:C:CH.C_2H_5$	0,280	(0,090)[4])!	gelbstichig grün	citronengelb
7.	as-Diphenyläthylen . . . $(C_6H_5)_2C:CH_2$	0,193	—	grünstichig gelb	—
8.	p-Anisyl-phenyl-propen . . $(C_6H_4.OCH_3)(C_6H_5)C:CH.CH_3$	0,0259	0,114	orange	rotorange

Aus der Übersicht ist zu entnehmen, daß in dem Äthylentypus $(C_6H_5)_2C{=}CH.R$ die Dissoziationskonstanten in der Reihenfolge R=Phenyl, Methyl, Äthyl, Wasserstoff abnehmen.[5]) Diese Reihenfolge der Konstanten bleibt

[1]) Vgl. dazu K. H. Meyer, B. 45, 2847 (1912); Dimroth, a. a. O.

[2]) Abweichend von den Angaben von Störmer u. Simon [B. 37, 4166 (1904)] dargestellt aus Acetylanisol (A. 374, 139, Anm.) und 2 Mol Phenylmagnesiumbromid, siehe Behncke, Diss. Würzburg 1923.

[3]) Verharzung.

[4]) Die Konstante von 2 Diphenylbuten + 1 $SnBr_4$ ist mit den andern nicht vergleichbar, da hier ja der Typus einer anderen Stoffklasse vorliegt!

[5]) Diese Reihe entspricht somit auch bei Äthylenen der bei Pinakonen von Meerwein (a. a. O.) abgeleiteten, bei Benzoxazolen von Skraup u. Moser (a. a. O.) gefundenen, von uns bei den Carbinolen (S. 247) wahrscheinlich gemachten völlig, besonders auch was die Stellung des Äthyls zwischen Methyl und Wasserstoff betrifft.

Digitized by Google

erhalten, gleichgültig ob die Äthylenderivate mit Zinnchlorid oder Zinnbromid vereinigt werden. Ferner ersehen wir aus dem großen Unterschied der Konstanten beim (symm.) Stilben (1) und beim (asymm.) Diphenyläthylen (7), daß die Stellung der Substituenten eine große Rolle spielt.

Das Material unserer Untersuchungen ist noch zu gering, um eine abschließende Theorie darüber aufzustellen. Ist jedoch der Substituenten-einfluß durch weitere Untersuchungen einwandfrei festgestellt, so ist damit eine neue Methode zur Messung der Valenzbeanspruchung an die Hand gegeben. Sie ist wegen der großen Unterschiede der Konstanten für die Alphyle besonders geeignet.

Die quantitative Bestimmung der Dissoziationskonstanten unserer Äthylenaddukte sollte uns weiterhin einen Beitrag liefern zu der von Pfeiffer[1]) angeschnittenen Frage der verschieden starken Nebenvalenzaffinität des Zinns in seinen Halogeniden. Diese eignen sich vom Chlorid abnehmend über das Bromid zum Jodid immer weniger zur Isolierung von Addukten, und in zwei Beispielen (Zinnbromid mit Kohlensäureester bzw. Acetonitril) wird auch auf den stärkeren Zerfall der Bromidaddukte gegenüber den Chloridverbindungen hingewiesen, wonach Pfeiffer die Abnahme der Nebenvalenzaffinität von Zinntetrachlorid über -bromid zu -iodid feststellt. Unsere Messungen der Dissoziationskonstanten von Chlorid- und Bromid-addukten der Äthylene haben in allen drei Fällen, die wir untersuchten (Beispiele 2, 3 und 8 der Tabelle), die volle Bestätigung der Pfeifferschen Ansicht gebracht: Die Bromidverbindungen haben in der Tat größere Dissoziationskonstanten als die Chloridverbindungen.

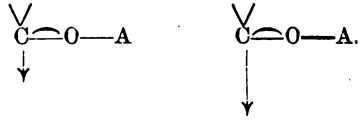
Einer weiteren Prüfung unterzogen wir die Frage nach dem Zusammenhang der subjektiven Farbtiefe mit den Dissoziationskonstanten unserer halochromen Addukte.

---

[1]) Z. a. Ch. 87, 355 (1914).

Digitized by Google

Nach Pfeiffers Ableitung[1]) soll die Farbtiefe abhängig sein von der Stärke der Restvalenz am Carbonylkohlenstoffatom, die um so größer wäre, je stärker das Carbonylsauerstoffatom durch die addierte Komponente beansprucht wird.



Dasselbe Bild ergibt sich offenbar, wenn man das Carbonylsauerstoffatom durch das zweite Äthylenkohlenstoffatom ersetzt.

Dann sollten aber infolge der durch die geringeren Dissoziationskonstanten bewiesenen *festeren* Bindung des Zinnchlorids dessen Addukte stärker gefärbt sein als die entsprechenden Zinnbromidaddukte. Wir finden nun, daß gerade das Gegenteil der Fall ist. Übrigens zeigt sich in den Farben der von Pfeiffer[2]) dargestellten p-Oxy-benzaldehyd-addukte die gleiche Erscheinung: Die Zinnchloridverbindung ist farblos, die Zinnbromidverbindung ist gelb.

Es geht hieraus hervor, daß *keine Parallele* besteht zwischen der *Farbe* und der *Affinität* der beiden Komponenten. Diese Feststellung, die hier für die wechselnde Beanspruchung durch die beiden Metallhalogenide an ein und demselben Äthylen gemacht wurde, erhellt aus unserer Übersicht auch für die Fälle, wo die wechselnde Affinität eine Folge der Substitution im Äthylen ist. (Vergl. besonders Beispiel 2 mit 3 oder 6 mit 7.)

Die *subjektive Farbtiefe* ist daher *kein Maß* für das *„Ungesättigtsein"* einer Verbindung, zu welchem Ergebnis an ganz anderem Material auch H. Kauffmann[3]) und I. Lifschitz[4]) gekommen sind.

---

[1]) A. **376**, 292 (1910); **383**, 92 (1911); **412**, 253 (1917).
[2]) A. **376**, 300 (1910).
[3]) B. **50**, 630 (1917).
[4]) B. **50**, 906 (1917).

Digitized by Google

Die quantitative Behandlung solcher und ähnlicher hierher gehöriger Fragen wird durch die bequeme Untersuchungsmethode der Colorimetrie sehr erleichtert, die hier dadurch ermöglicht ist, daß zwei farblose Komponenten zu einem farbigen Addukte zusammentreten. Diese Methode kann auch auf andere Kombinationen ausgedehnt werden, die diesen Anforderungen entsprechen. Besonders interessieren dabei z. B. die Addukte der Triarylmethyl-chloride. Sie kann aber offenbar auch angewandt werden, um wenigstens schätzungsweise die Gleichgewichte farbloser Addukte (z. B. von Metallhalogeniden mit Ketonen oder Estern) zu bestimmen, indem man den Systemen, die farbige Addukte enthalten (z. B. Aryläthylen + $SnCl_4$), die zweite Komponente einer solchen farblosen Molekülverbindung (z. B. Benzophenon) zusetzt und deren Wirkung mißt[1]), wobei Verhältnisse auftreten müssen wie z. B. bei der Verteilung einer Säure auf zwei Basen usw.

III. Zur Theorie der Halochromie-erscheinungen.

Nachdem wir in den beschriebenen Äthylenderivaten einen völlig neuen Typus von halochromen Verbindungen aufgefunden hatten, erwarteten wir von ihrem Studium noch weitere Aufklärung über die Theorie der Halochromie-erscheinungen überhaupt. Diese war in den ersten großen Arbeiten von Pfeiffer[2]) völlig einheitlich entwickelt worden. Er kam nämlich zu der Ansicht, daß die Additionstendenz von Ketonen, Chinonen, Nitroverbindungen und Säureanhydriden zwar eine Funktion des Gesamtmoleküls ist, doch glaubt er, den Ort der Absättigung am Carbonyl- bzw. Nitrosauerstoffatom suchen zu müssen. In dem hierdurch bedingten Freiwerden von Valenzkräften am Carbonylkohlenstoff- bzw. Nitrostickstoff-atom sieht Pfeiffer die Entstehung der Farbe und

[1]) Diesbezügliche Versuche sind begonnen.

[2]) A. **412**, 253 (1917); B. **51**, 1819 (1918). Siehe im übrigen für diesen ganzen Abschnitt die Zusammenfassung in Pfeiffers Monographie „Organische Molekülverbindungen". Stuttgart 1922.

Digitized by Google

zwar in gleicher Weise bei Additionsverbindungen von Chinonen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Aminen usw., dem Typus der „Chinhydrone", wie bei den Additionsverbindungen von Chinonen und Nitroverbindungen mit Säuren und Metallhalogeniden.

Für die Chinhydrone sowie die Addukte der Nitroverbindungen und der Säureanhydride hat Pfeiffer folgende Einflüsse der Substitution auf die Farbe festgestellt: In der benzoiden Komponente der Addukte wirken Ringangliederung, Eintritt von Alkyl und besonders von Auxochromen stark farbvertiefend, Halogensubstitution farberhöhend, während in der chinoiden oder nitroiden Komponente Auxochrome ziemlich wirkungslos bleiben, Ringangliederung und Alkylierung farbschwächend, Halogensubstitution ausgesprochen farbvertiefend sich erweist. Optisch gerade die entgegengesetzte Wirkung auf die (subjektive) Farbtiefe üben nun diese Substituenten in Chinonen, ungesättigten Ketonen (vom Typus der Dibenzalacetone und Chalkone) und ungesättigten Nitroverbindungen bei deren Addukten mit Säuren und Metallhalogeniden aus. Pfeiffer selbst formuliert diesen Zwiespalt dahin: „daß sich die Carbonyle der typischen Chinhydronbildner und der typischen Erzeuger halochromer Verbindungen in ihrer chemischen Natur wesentlich voneinander unterscheiden," ohne daß wir dafür schon eine plausible Ursache angeben könnten.[1]) Da nun die Halochromie mit Säuren und Metallhalogeniden bei den Chinonen, ungesättigten Ketonen und ungesättigten Nitroverbindungen den gleichen Gesetzmäßigkeiten des Substituenteneinflusses auf die Farbtiefe gehorcht wie bei unseren Äthylenderivaten selber (siehe Abschnitt II), kamen wir zu der Ansicht, daß die Halochromie mit Säuren und Metallhalogeniden eine *Äthylenreaktion* ist, während die Vereinigung mit aromatischen Kohlenwasser-

[1]) Organ. Molekülverbindungen, S. 211. — In etwas anderer Fassung B. 51, 1829 (1918).

Digitized by Google

stoffen, Phenolen und Aminen („den Benzoiden", wie wir diese kurz zusammenfassen wollen), d. h. die typische Chinhydronbildung, als eigentliche *Carbonylreaktion* aufzufassen wäre. Darnach erscheint es verständlich, daß diese anderen (offenbar den gegensätzlichen) Substitutionsgesetzen gehorcht. Damit erscheint der von Pfeiffer betonte Unterschied geklärt und so der Zwiespalt behoben, der seinen Grund hatte in der erst experimentell so fruchtbaren *einheitlichen* Auffassung vom Carbonyl als dem Träger *aller* dieser Farbenerscheinungen.

Die Benzoide schließen sich nun in ihrem Verhalten unseren halochromen Kohlenwasserstoffen eng an, so daß die Chinhydronbildung in noch viel weiterem Ausmaß, nämlich im Prinzip bei allen ungesättigten Verbindungen, zu erwarten war. Daher wurden sämtliche Kombinationen der Stoffklassen geprüft, bei denen bisher Halochromieerscheinungen beobachtet wurden. Aus folgender Tabelle ist ersichtlich, welche Kombinationen Halochromie geben.

	Säuren u. Metallhalogenide mit	Säureanhydride mit	Nitroverbdgn. mit	Chinone mit	unges. Ketone mit	unges. KW-stoffe mit
Säureanhydriden	(+ 1)					
Nitroverbindungen	(+ 2)	(− 7)				
Chinonen	(+ 3)	(? 8)	(− 12)			
unges. Ketonen	(+ 4)	(+ 9)	(+ 13)	(+ 16)	(+ 19)	(− 21)
unges. KW-stoffen	(+ 5)	(+ 10)	(+ 14)	(+ 17)		
„Benzoiden"	(+ 6)	(+ + 11)	(+ + 15)	(+ + 18)	(+ 20)	

Belege:

Fall 1: Pfeiffer[1]) gibt an, daß Maleïnsäureanhydrid mit Säuren und mit Metallhalogeniden keine Halochromie gebe. Wir fanden, wie wir nach unserer Auffassung erwarten mußten, daß eine Schmelze von Maleïnsäureanhydrid mit Zinnchlorid zwar eine schwach rötliche, mit Zinnbromid dagegen eine tiefrote Färbung gibt. Auch Phtalsäureanhydrid gibt mit Zinnbromid Rotfärbung, mit Zinnchlorid ganz schwache Verfärbung.

Fall 2: Die von Pfeiffer als Addukte an der Nitrogruppe aufgefaßten Molekülverbindungen[2]) enthalten Doppelbindungen, auf

[1]) B. 51, 1819 (1918). [2]) A. 412, 271 (1917).

Digitized by Google

welche wohl in erster Linie die Farberscheinung zurückzuführen ist. Im Mononitromesitylen, das sich in konz. Schwefelsäure intensiv orange löst, und im 2,6-Dimethoxynitrobenzol (vic.-Nitro-resorcin-dimethyläther), das mit der Säure eine tiefrote Färbung gibt, fanden wir wohl einwandfreie Beispiele echter Nitrohalochromie, zumal z. B. Resorcindimethyläther allein (als Benzoid, vgl. Fall 6) nur helle Gelbfärbung in Schwefelsäure gibt. Offenbar übersehen scheinen im allgemeinen die Angaben von H. Kauffmann über die Möglichkeit der Nitrohalochromie zu sein.[1])

Fall 3: Chinone geben mit Säuren und Metallhalogeniden Halochromieerscheinungen, z. B. K. H. Meyer B. **41**, 2568 (1908); B. **43**, 157 (1910).

Fall 4: Der klassische Fall der Halochromie bei Chalkonen und Di-benzalacetonen, z. B. Baeyer B. **35**, 3019 (1902); Stobbe und Hertel, A. **377**, 99 (1904); Pfeiffer, A. **412**, 271 (1917).

Fall 5: Ausführliche Behandlung dieser Beispiele siehe Abschnitt II. Für das Folgende hier noch von besonderem Interesse:

1. Diphenyl-propen	und	Zinnbromid	: orangestichig gelb,
Anisyl-phenyl-propen	„	„	: rotorange,
Dianisyl-propen	„	„	: rot.
2. Triphenyl-äthylen	„	„	: orangestichig gelb,
Triphenyl-brom-äthylen[2])	„	„	: schwachgelb.

Fall 6: Die einfacheren Benzoide geben noch keine Farberscheinungen. Solche treten erst auf nach Einführung von Auxochromen, Ringangliederung usw. Vgl. z. B. die Metallhalogenid-addukte von Naphthalin, Anthrazen usw., B. **46**, 2215 (1913), weiter B. **36**, 561 (1903) und Anm. 2 auf S. 263.

Fall 7: Maleïnsäureanhydrid und Tetranitromethan bleiben farblos.

Fall 8: Thymochinon, Chinon und Chloranil geben mit Maleïnsäureanhydrid keine deutlichen Farberscheinungen.

Fall 9: Die Schmelze von Maleïnsäureanhydrid mit Dibenzalaceton ist orange, mit Dianisal-aceton ist rot.

Fall 10: Die Schmelze von Maleïnsäureanhydrid mit Diphenyl-

---

[1]) B. **36**, 561 (1903). In ihnen findet sich unter anderm auch der Hinweis auf die ganz typische Farbabschwächung durch eine zweite Nitrogruppe (ganz den Pfeifferschen Substitutionsgesetzen entsprechend), die veranlaßt, daß z. B. 2,4-Dinitrotoluol in konzentrierter Schwefelsäure sich völlig farblos löst, womit die Möglichkeit entfällt, etwa die seinerzeit von uns beschriebene Halochromie des 2,4-Dinitrobenzylalkohols als Reaktion an dessen Nitrogruppen (statt an der Carbinolgruppe) aufzufassen.

[2]) Darstellung nach C. **1897**, II 662; Schmelzp. 115°.

Digitized by Google

propen ist gelb, mit Anisyl-phenyl-propen rotorange, mit Dianisyl-propen tiefer rotorange.

Fall 11: Säureanhydride geben mit Benzoiden Halochromie. Pfeiffer, B. **51**, 1819 (1918).

Fall 12: Thymochinon, Chinon und Chloranil lösen sich in Tetranitromethan nicht mit erkennbarer Farbvertiefung. Ein Versuch mit Durochinon z. B. wurde noch nicht angestellt.

Fall 13: Dibenzalaceton in Tetranitromethan zitronengelb, Dianisalaceton orangerot.

Fall 14: Ungesättigte Kohlenwasserstoffe geben mit Tetranitromethan intensive Färbungen. Werner, B. **42**, 4324 (1909); Ostromisslenski, B. **43**, 197 (1910). Diphenyl-propen, -buten, Anisyl-phenyl-propen und Dianisyl-propen lösen sich mit roter Farbe in Tetranitromethan.

Fall 15: Nitroverbindungen geben mit Benzoiden Halochromie. Pfeiffer, A. **412**, 271 (1917).

Fall 16: Die Schmelze von Chloranil mit Dibenzal-aceton ist orangerot, mit Dianisal-aceton rot, die von Thymochinon mit Dibenzalaceton und Dianisal-aceton ist orange.

Fall 17: Farbreaktionen von Chinonen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen:

Unges. Kohlenwasserstoff	Chloranil	Chinon	Thymochinon
Diphenyl-propen . . .	rot	gelb	gelb
Anisyl-phenyl-propen .	rotviolett	rotorange	gelborange
Dianisyl-propen . . .	violett	rot	rotorange

Fall 18: Dies ist der Fall der typischen Chinhydrone.

Fall 19: Die Schmelze von 0,05 g Dianisal-aceton mit 0,5 g Diphenyl-propen ist kaum wahrnehmbar tiefer gefärbt als das Keton selbst; 0,05 g Dianisal-aceton mit 0,5 g Anisyl-phenyl-propen oder 0,5 g Dianisyl-propen sind deutlich etwas tiefer gefärbt als die Schmelze des Ketons.

0,05 g Dianisal-aceton in 0,5 ccm Diphenyl-buten zeigt eine Farbe zwischen Beispiel c) und d) in Fall 20.

Fall 20:

a) 0,05 g Dibenzal-aceton, gel. in 0,5 ccm Benzol zitronengelb,
b) 0,05 „ „ „ „ 0,5 „ Dimethyl-anilin orangegelb,
c) 0,05 „ Dianisal-aceton, „ „ 0,5 „ Benzol blaßgelb,
d) 0,05 „ „ „ „ 0,5 „ Anisol hellgelb,
e) 0,05 „ „ „ „ 0,5 „ Dimethyl-anilin orange-stichiggelb.

Fall 21: Anisyl-phenyl-propen oder Dianisyl-propen lösen sich farblos in Dimethylanilin.

Digitized by Google

Es ergibt sich daraus, wie die Fälle 7—21 zeigen, daß unserer Erwartung entsprechend Säureanhydride, Nitroderivate, Chinone und ungesättigte Ketone mit Vertretern der ungesättigten Verbindungen und Benzoide Halochromie-erscheinungen geben, auch da, wo diese selbst Carbonylgruppen enthalten. *Alle diese Kombinationen gehorchen offenbar für die Farbtiefe den von Pfeiffer festgestellten Substituenteneinflüssen* und zwar sowohl für die chinoide (nitroide) Komponente, der wir neu die Ketone (in den Fällen 19 und 20) zuzurechnen haben, als auch in der benzoiden (ungesättigen), der diese selben Ketone in den Fällen 8, 12 und 15 entsprechen. Die Umkehrung des Substituenteneinflusses in den Fällen 1—6[1]) ist nunmehr ganz verständlich, da in diesen auch Säureanhydride, Chinone und ungesättigte Ketone durch ihre Äthylenbindungen gewissermaßen zur „benzoiden" Komponente (nach der Pfeifferschen Nomenklatur) im halochromen Addukt geworden sind.

Damit stimmt überein: 1. Säure und Metallhalogenide geben *deutliche* Farbreaktionen mit Chinonen, *ungesättigten* Ketonen, *ungesättigten* Nitroverbindungen und *ungesättigten* Kohlenwasserstoffen (oder den ihnen nahestehenden stark auxochrom-substituierten Benzoiden).

2. Sie geben *sehr schwache* oder *keine* Färbung, wenn auch Additionsprodukte, mit *gesättigten* Ketonen.[2])

---

[1]) Für den Fall 1 soll diese durch weiteres Studium noch näher festgestellt werden.

[2]) A. 412, 280/81 (1916). Auch diese Beispiele brauchen das Zustandekommen der Halochromie durch *ursächliche* Wirkung der *Carbonylgruppe* nicht zu beweisen. Es könnte sich in diesen stark auxochromsubstituierten Carbonylderivaten um Vertreter der „Benzoide" handeln, die mit Säuren und Metallhalogeniden Halochromie geben. Dazu gehört vermutlich der Fall der Halochromie bei den methoxylierten Triphenyl-methanen (Kauffmann, B. 36, 561 [1903]; B. 45, 2333 [1912]). Natürlich kann eine Mitwirkung des Carbonyls, wie überhaupt jeder Gruppe im Molekül, nicht bestritten werden; zumal bei den Ketonen ist die von Pfeiffer weitgehend festgestellte Tatsache der unabhängig von der Zahl der Äthylenbindungen

Digitized by Google

3. Sie geben *keine* Farberscheinungen mit *gesättigten* Nitroverbindungen.

4. Die für die Halochromie-erscheinungen der substituierten Dibenzalacetone gefundenen Regelmäßigkeiten stimmen mit dieser Auffassung viel besser überein. So haben Pfeiffer und Negream[1]) festgestellt, daß sich in konz. Schwefelsäure Benzal-acetophenon tiefgrünstichiggelb, Anisal-acetophenon tief orangefarben und Benzal-p-methoxy-acetophenon tief gelb (mit grünstichigem Ablauf) lösen. Nimmt man die Addition der Säure an der Carbonylgruppe an, so muß es höchst eigentümlich erscheinen, daß der Einfluß des direkt mit derselben verbundenen Anisylrestes auf die Farbe sehr gering ist, während das mit der Äthylengruppe verbundene Anisyl seinen typischen Einfluß, die Farbvertiefung von gelb zu orange, ausübt.

Der oben angeführten Pfeifferschen Regel, daß das auxochrome Methoxyl in der *chinoiden* Komponente ohne großen Einfluß auf die Farbe des Adduktes ist, entspricht unser Befund, daß gleichkonzentrierte Lösungen der drei Ketone in Dimethylanilin sich in der Farbtiefe (kräftiggelb) kaum merklich voneinander unterscheiden. (*Keton*-Reaktion nach unserer Auffassung.)

Die neue Auffassung, die wir im obigen begründet haben, erlaubt somit u. a. die von Pfeiffer aufgestellten Farbregeln auf die neuen Kombinationen auszudehnen. Insbesondere sollen die halochromen Addukte mit stickstoffhaltigen Komponenten näher untersucht werden. Der Umstand, unter den neuen Kombinationen solche aus zwei farblosen Einzelkomponenten untersuchen zu können, ermöglicht vor allem auch mit der bequemen Colorimetrie eine eingehendere Untersuchung der bisher fast nie gemessenen Dissoziationsgleichgewichte.

---

konstanten Zusammensetzung der Addukte mit Zinnchlorid nach unserer Auffassung nicht ganz einfach zu verstehen.

[1]) B. **50**, 1465 (1917).

Digitized by Google

IV. Versuchsteil.[1])

Die *Basizitätsmessungen* wurden nach unseren Angaben in der ersten Arbeit[2]) ausgeführt. Zur Methodik ist nachzutragen, daß man vorteilhaft jeweils zuerst eine ungefähre Bestimmung macht und absichtlich mit mehreren Kubikzentimetern Alkohol übertitriert, um ganz sicher zu sein, daß der Farbton sich nicht mehr ändert, da ganz schwach gefärbte Lösungen praktisch farblos erscheinen könnten. Diese sich nicht mehr ändernde Lösung dient zum Vergleich bei den übrigen Bestimmungen. Wichtig ist die Verwendung einer reinen Schwefelsäure.

Von Einzelbestimmungen interessieren hier noch der Vergleich der scheinbaren Basizität zweier Carbinole mit der der entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoffe des Äthyl-diphenyl-carbinols $(C_6H_5)_2:C(OH).C_2H_5$ mit dem Diphenyl-propen $(C_6H_5)_2:C:CH.CH_3$ und des Propyl-diphenyl-carbinols $(C_6H_5)_2:C(OH)CH_2.C_2H_5$ mit dem Diphenyl-buten $(C_6H_5)_2:C:CH.C_2H_5$. Die Ausführung dieser Messung geschah nach der Anordnung von Gruppe II (a. a. O.).

Substanz	Angewandt g	Verbrauch an 75 proz. Alkohol für angewandte Menge	pro Millimol Einzelbestimmung	pro Millimol Mittelwert	Basizität
Äthyl-diphenyl-carbinol	0,1075	2,82	5,57		
	0,1893	5,11	5,73	5,62	0,343
	0,1774	4,64	5,56		
Diphenyl-propen	0,1785	5,09	5,69		
	0,1943	5,68	5,67	5,63	0,343
	0,1856	5,28	5,52		
Propyl-diphenyl-carbinol	0,1968	5,22	6,00		
	0,1873	4,92	5,94	6,03	0,368
	0,1712	4,64	6,13		
Diphenyl-buten	0,1847	5,31	5,98		
	0,1788	5,20	6,05	6,07	0,370
	0,1958	5,82	6,19		

[1]) Näheres siehe L. Freundlich, Dissertation Würzburg 1923.

[2]) a. a. O. S. 1078.

Digitized by Google

Colorimetermessungen.

Die Methodik ihrer Ausführung wurde im Abschnitt II besprochen. Hinzuzufügen wäre noch: Es wurde festgestellt, daß die Farbtöne innerhalb der zur Messung nötigen Zeit unverändert bleiben, während bei *längerem* Stehen meist eine Verfärbung einzutreten pflegt. Durch Benutzung farbiger Gläser, am besten von der Komplementärfarbe der beobachteten Lösung, ist es möglich, schwache, mit bloßem Auge kaum wahrnehmbare Unterschiede noch deutlich zu erkennen. Diese Unterscheidungsfähigkeit ist individuell stark verschieden, so daß sich nicht jeder Mitarbeiter zur Ausführung solcher Messungen eignet.

Im folgenden sind die experimentell ermittelten Werte für das Verhältnis d_2/d_1 für die verschiedenen Verdünnungen, die rechnerisch gefundenen und die graphisch interpolierten, zu unseren Schlüssen benutzten Werte in zwei Beispielen zusammengestellt (die übrigen in der zitierten Dissertation!). Das zweite ist dasjenige, bei dem die Übereinstimmung am schlechtesten war, die Mehrzahl unserer Bestimmungen entspricht den Verhältnissen des ersten.

$v_2 = 4$	$v_2 = 6$	$v_2 = 8$	$v_2 = 10$	$v_2 = 12$
		Anisyl-phenyl-propen + $SnBr_4$		
2,06	4,03	5,62	7,12	9,29
2,34	3,74	5,75	7,71	8,70
2,19	3,96	5,65	7,22	8,82
2,20 ber.	3,91 ber.	5,67 ber.	7,35 ber.	8,94 ber.
2,23 graph.	3,72 graph.	5,38 graph.	7,20 graph.	9,20 graph.
		Dianisyl-propen + $SnBr_4$		
2,48	5,16	8,06	10,8	15,1
2,64	5,50	9,05	11,1	16,0
2,58	5,27	8,80	11,1	
2,57 ber.	5,31 ber.	8,82 ber.	11,0 ber.	15,55 ber.
2,67 graph.	5,07 graph.	8,05 graph.	11,59 graph.	15,3 graph.

Digitized by Google

p-Anisyl-dimethyl-carbinol

wird nach unseren früheren Angaben[1]) nur rein erhalten, wenn die Destillation im Hochvakuum durch rasches Überhitzen des Heizbades auf etwa 130° in kurzer Zeit ausgeführt wird. Farblose Flüssigkeit.

0,1381 g Subst.: 0,3661 g CO_2, 0,1023 g H_2O. — 0,1158 g Subst.: 0,3073 g CO_2, 0,0908 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$	Ber. C 72,24	H 8,50	
	Gef. „ 72,32, 72,24	„ 8,33, 8,76.	

p-Anisyl-methyl-äthylen, $CH_3O.C_6H_4(CH_3)C{=}CH_2$.

Bei sehr langsamer Destillation im Hochvakuum verliert das Carbinol Wasser und geht in α-p-Anisyl-α-methyl-äthylen über, das bei 95—100° Badtemperatur siedet und völlig farblos bleibt. Es addiert in Eisessig gelöst Brom.

0,1346 g Subst. (im Platinschiffchen verbrannt): 0,3988 g CO_2, 0,1004 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O$	Ber. C 81,03	H 8,17	
	Gef. „ 80,82	„ 8,35.	

Allgemeines zur Darstellung von Aryläthylenderivaten.

Solche werden meist aus den nach der Grignard-Reaktion leicht erhältlichen Carbinolen dargestellt. Einmal durch einfaches Erhitzen auf höhere Temperatur, was wegen der Gefahr komplizierterer Zersetzung und des starken Stoßens und Spratzens lästig ist. Dann durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und schließlich durch Überführung in das Chlorid und Salzsäureabspaltung daraus mit Pyridin und dgl. Nach den Feststellungen des ersten Abschnittes werden nun aus den halochromen Lösungen sowohl der Carbinole als auch der zugehörigen Äthylene (und somit auch aus den in den Rohprodukten der Grignard-Reaktion meist vor-

[1]) a. a. O. S. 1080.

Digitized by Google

liegenden Gemischen beider) beim Aufarbeiten die reinen Äthylenderivate erhalten, zu deren präparativer Darstellung man also nur ein solches Rohprodukt in Eisessig zu lösen, mit einem vorher bereiteten Eisessig–Schwefelsäuregemisch zu versetzen (bei größeren Mengen unter Eiskühlung!) und die halochrome Lösung in Eiswasser einzutragen braucht, um die Abscheidung des reinen Kohlenwasserstoffes zu bewirken.

Wir haben auf diesem Wege Diphenylpropen[1]), Diphenylbuten[2]), Phenylstilben[3]), Diphenyläthylen[4]) und Anisyl-phenyl-propen erhalten.

p-Anisyl-phenyl-propen

entsteht durch Einwirkung überschüssiger Äthylmagnesiumbromidlösung auf p-Methoxybenzophenon; das Rohprodukt wird, wie beschrieben, weiter verarbeitet. Auf Ton abgepreßt und einigemale aus Alkohol umkrystallisiert, wird es in fast theoretischer Ausbeute mit dem Schmelzp. 52° erhalten.

0,1532 g Subst: 0,4812 g CO_2, 0,0986 g H_2O. — 0,1098 g Subst.: 0,3443 g CO_2, 0,0704 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O$	Ber. C 85,67	H 7,19
	Gef. „ 85,69, 85,55	„ 7,20, 7,18.

Di-α-p-anisyl-propen.

Gattermann[5]) beschreibt als solches eine Verbindung, die er durch Einwirkung von Anisol auf Propionylchlorid erhalten hat, vom Schmelzp. 100—101°. Ein nach seinen Angaben von uns dargestelltes Präparat war von gelber Farbe und schmolz bei 102°. Dasselbe löst sich in Eisessig mit grünlicher Farbe, die auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindet. Die Lösung wird also durch

---

[1]) B. 37, 230 (1904).

[2]) B. 37, 1451 (1904).

[3]) B. 37, 1455 (1904).

[4]) B. 35, 2646 (1912). Gegen Schluß unserer Arbeit fanden wir, daß Anschütz und Hilbert Diphenyläthylen auf ähnlichem Wege dargestellt haben. B. 54, 1856 (1921).

[5]) B. 22, 1130 (1899).

Digitized by Google

Schwefelsäure entfärbt, während bei Dianisyl-propen gerade eine intensive Halochromieerscheinung mit Schwefelsäure zu erwarten ist, ein so abnormes Verhalten, daß der Schluß nahe lag, daß hier eine andere Verbindung vorliegt, obwohl die richtige Analyse und ein Konstitutionsbeweis durch Oxydation zu Di-p-methoxy-benzophenon veröffentlicht wurden. Auch im Literaturregister ist diese Verbindung mit einem Fragezeichen versehen.

Wir stellten Di-p-anisyl-propen durch Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf Di-p-methoxybenzophenon dar. Da dieses in Äther schwer löslich ist, ließen wir $2^1/_2$ Mol Äthylmagnesiumbromid zu einem Mol der ätherischen Aufschlämmung des Ketons zutropfen, wobei das letztere völlig in Lösung geht. Die Reaktion wurde durch 2 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt. Bei dem Zersetzen des Reaktionsproduktes scheidet sich die Hauptmenge des Propens infolge seiner Schwerlöslichkeit in Äther krystallisiert ab, der Rest ist in der ätherischen Schicht. Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen farblosen Blättchen vom Schmelzp. 101° erhalten. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Trotz der gleichen Lage der Schmelzpunkte ist unser Stoff mit dem Gattermannschen nicht identisch, denn eine Mischschmelzprobe ergab eine Depression von 20°. Unsere Substanz gibt die erwartete (rote) Halochromieerscheinung mit konz. Schwefelsäure. Wir führten schließlich auch noch den Konstitutionsbeweis durch Oxydation, indem wir mit der vierfachen Menge Chromsäure in Eisessig versetzten und nach der ersten Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur noch 2 Stunden erwärmten. Beim Verdünnen mit Wasser fiel bei unserer Verbindung Di-p-methoxy-benzophenon aus, während bei Parallelversuchen mit der Gattermannschen Verbindung unter denselben Bedingungen nichts ausfiel und durch Ausäthern nur eine geringe Menge eines Öles isoliert wurde, das nicht untersucht werden konnte. Es ist damit erwiesen, daß der von Gattermann beschriebene Stoff eine andere Verbindung ist.

Digitized by Google

Analyse unseres Produktes:

0,1423 g Subst.: 0,4187 g CO_2, 0,0886 g H_2O. — 0,2306 g Subst.: 0,6787 g CO_2, 0,1432 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$	Ber. C 80,27	H 7,14
	Gef. „ 80,27, 80,30	„ 6,97, 6.95.

Zur Kenntnis der Chinonmethide und Pseudophenolhalogenide;[1]

von

Hans Lindemann.

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 19. März 1923.)

Bei der Einwirkung von Halogenen auf o- und p-Kresol und ihre Abkömmlinge entstehen die von Zincke[2]), v. Auwers[3]) und — soweit ortho-Verbindungen in Betracht kommen — auch von Fries[4]) eingehend untersuchten Pseudophenolhalogenide. Bei ihnen fallen die unerwartet große Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms sowie ihr eigenartiges Verhalten gegen Alkali auf. Trotzdem die Verbindungen normale Acetylderivate geben, also noch eine Oxy-Gruppe enthalten, liefern sie mit wäßrigem Alkali nicht Lösungen der Alkalisalze, sondern unlösliche Produkte einer tiefergreifenden Umsetzung. Wegen dieser Verschleierung ihres Phenolcharakters

---

[1]) Abschnitt aus der Habilitationsschrift; Braunschweig, Januar 1922.

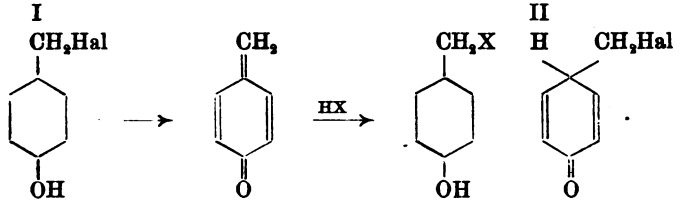
[2]) A. **320**, 145 (1902); **322**, 174 (1902); **329**, 1 (1903); **349**, 67 (1906); **350**, 269 (1906); **353**, 357 (1907); **325**, 21 (1902).

[3]) A. **301**, 203 (1898); **334**, 264 (1904); **344**, 93 (1905); B. **32**, 2978 (1899); **34**, 4256 (1901); **36**, 1878 (1903); **38**, 3302 (1905); **39**, 3160 (1906).

[4]) A. **353**, 335 (1907); **372**, 187 (1910); **372**, 205 (1910); **402**, 261 (1903).

Digitized by Google

erhielten sie von Zincke den Namen Pseudohalogenide[1]), während v. Auwers sie als abnorme Phenolhalogenide[2]) ansprach — eine Bezeichnung, die er dann durch den Namen Pseudophenole[3]) und später Kryptophenole[4]) ersetzte. Die Eigenschaften dieser Körperklasse lassen sich am besten durch eine Annahme erklären, der zuerst Zincke[5]) Ausdruck gab und die heute wohl allgemein anerkannt wird. Er sprach die Vermutung aus, daß diese ortho- und para-Oxybenzylhalogenide die Fähigkeit besitzen, sehr leicht Halogenwasserstoff abzuspalten und dabei in Verbindungen überzugehen, die zufolge ihrer außerordentlich großen Reaktionsfähigkeit rasch Anlagerungsreaktionen eingehen. Diese leicht veränderlichen Zwischenprodukte nannte Zincke Methylenchinone[6]), ein Name, der wohl zweckmäßiger durch die Bezeichnung Chinonmethide zu ersetzen ist[7]), wie sie auch Zincke gelegentlich bereits anwandte.[8]) Die Reaktionen der Oxybenzylhalogenide verlaufen gemäß dieser Zinckeschen Erklärung, um ein Beispiel zu geben, nach dem Schema



Um die scheinbare Unlöslichkeit der Oxybenzylhalogenide in Alkali zu erklären, nahm Zincke an, daß sie Oxoverbindungen (II) seien, die allerdings die Fähigkeit besitzen, sich unter dem Einfluß gewisser Agenzien,

---

[1]) A. **320**, 145 (1902).
[2]) B. **28**, 2888 (1895).
[3]) B. **34**, 4259 (1901).
[4]) B. **39**, 3167 (1906).
[5]) B. **28**, 3125 (1895); Journ. prakt. Chem. **56**, 157 (1897).
[6]) B. **28**, 3125 (1895). A. **320**, 149 (1901).
[7]) B. **38**, 3688 (1905); **52**, 1392, Anm. 2, (1919).
[8]) z. B. B. **40**, 682 (1907).

Digitized by Google

wie z. B. Essigsäureanhydrid, in die isomeren Oxykörper (I) umzulagern. Damit wäre auch die Bildung einer normalen Acetylverbindung erklärt.

Nach unserer heutigen Kenntnis über die Keto-Enol-Tautomerie ist diese letzte Zinckesche Annahme wenig wahrscheinlich; denn gerade gegenüber Alkalien ist die Enolform die bevorzugte. Es wäre also zu erwarten, daß in Berührung mit Alkali die Ketoform, auch wenn sie ursprünglich allein vorhanden gewesen wäre, allmählich in die Enolform überginge und damit Bildung der Alkalisalze einträte. Ich nehme an, daß die angebliche Alkaliunlöslichkeit anders zu erklären ist. Die „Pseudophenole" werden bei der Berührung mit Alkali im ersten Augenblick Alkalisalze bilden; dann aber wird sogleich ihre Neigung, Halogenwasserstoff abzuspalten, in Erscheinung treten, die durch die säurebindende Wirkung des Alkali nur gefördert werden kann. Es treten also hier zwei Reaktionen miteinander in Konkurrenz: einmal die Bildung eines normalen Salzes und zum anderen die Abspaltung von Halogenwasserstoff und damit der Übergang in ein alkaliunlösliches Chinonmethid, das dann weiteren Umsetzungen, z. B. der Polymerisation, anheimfällt. Wenn also die Oxybenzylhalogenide mit Alkalien an Stelle der Salze unlösliche Produkte liefern, so dürfte die Erklärung für diese Tatsache allein in dem Umstand liegen, daß von den beiden genannten konkurrierenden Reaktionen die zweite den Vorzug hat. Damit ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß trotzdem die „Pseudophenolhalogenide" zu den tautomeren Substanzen gehören und in ihren Lösungen ein Gleichgewicht zwischen den Formen I und II besteht.

Oxybenzalhalogenide sind bisher noch kaum untersucht worden. Richter[1]), ein Schüler v. Auwers', versuchte vergeblich, durch Verseifung des para- und meta-Acetoxybenzalbromids die entsprechenden Oxybenzal-

[1]) B. **34**, 4292 (1901).

Digitized by Google

halogenide zu erhalten. Er erhielt dabei in allen Fällen unmittelbar die Aldehyde und schloß daraus auf die große Unbeständigkeit der gesuchten Halogenverbindungen. Zincke stellte gemeinsam mit Fries das Dibrom-p-oxybenzalbromid dar[1]) und führte es auch durch Bromwasserstoffabspaltung in ein gelbes Chinonmethid über, das er nur in unreinem Zustande gewann. Über die Eigenschaften dieser Verbindungen veröffentlichen die genannten Autoren in ihrer kurzen Notiz nichts.

Es war von Interesse festzustellen, ob auch diese Oxybenzalhalogenide den Charakter der „Pseudophenolhalogenide" aufweisen würden. Sollte das der Fall sein, so war mit der Möglichkeit zu rechnen, auch aus ihnen Chinonmethide zu isolieren, wie sie Zincke aus den Oxybenzylhalogeniden erhielt. Zum Unterschied von den durch Zincke dargestellten müßten sie in der Methidgruppe halogeniert sein, und es war nicht unwahrscheinlich, daß sie dadurch beständiger werden und somit leichter faßbar sind.

Die Frage aber nach der Existenzfähigkeit einfacher Chinonmethide ist erneut zu prüfen, nachdem Pummerer[2]) nachwies, daß einzelne der von Fries[3]) und seinen Mitarbeitern dargestellten Verbindungen, die man bis dahin für ortho-Chinonmethide gehalten hatte, nicht zu dieser Körperklasse gehören. Die von Pummerer ausgeführten Bestimmungen des Oxydationswertes weisen mit Sicherheit auf Produkte hin, die um ein Wasserstoffatom reicher sind, als es die Chinonmethide sein müßten. Damit hat auch die geringe Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen, die schon ihren Entdeckern aufgefallen war[4]), ihre Erklärung gefunden. Im Anschluß an diese Untersuchungen spricht Pummerer die Vermutung aus[5]),

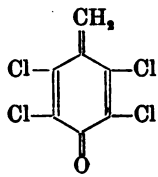
---

[1]) A. **322**, 177 Anm. (1902).
[2]) B. **47**, 2957 (1914).
[3]) B. **39**, 438 (1906).
[4]) B. **39**, 438 (1906).
[5]) B. **47**, 2965 (1914).

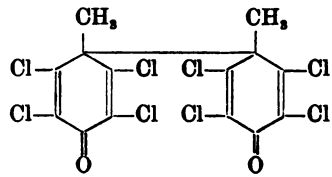
Digitized by Google

daß vielleicht alle in der Literatur als Methylenchinone beschriebenen Verbindungen, soweit sie nicht substituierte Methylengruppen enthalten, in Wahrheit zu seinen dimeren Dehydrokörpern zu rechnen seien. So weist er auch dem von Zincke dargestellten „Tetrachlor-p-methylenchinon" (III)[1]) auf Grund der Bestimmung des Oxydationswertes die Formel eines dimeren Biphenylderivates[2]) (IV) bzw. später eines Chinoläthers[3]) (IVa) zu, obwohl von ihm selbst ausgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol für die monomolekulare Form sprechen.

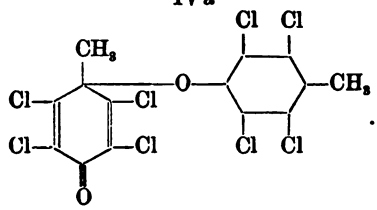
III



IV



IVa



Daß einige dieser Körper trotzdem die typischen Additionsreaktionen der Chinonmethide zeigen, erklärt Pummerer damit, daß sie in Lösung in ein Molekül Phenol und ein Molekül Chinonmethid zerfallen können.[4])

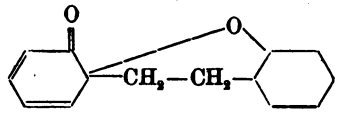
Für Chinonmethide, die aus Oxybenzylhalogeniden durch Halogenwasserstoffabspaltung gewonnen worden sind, kommt eine Struktur gemäß Formel IV oder IVa schon gemäß ihrer Darstellungsweise und Zusammensetzung nicht in Frage. Sie sind nach Pummerer, soweit sie unsubstituierte Methidgruppen enthalten, als

[1]) A. 328, 294 (1903).
[2]) B. 47, 2965 (1914).
[3]) B. 52, 1395 (1919).
[4]) B. 52, 1395 (1919).

Digitized by Google

Äthanderivate der Formel V zu betrachten, die durch Polymerisation der nicht existenzfähigen einfachen Chinonmethide entstanden sind.

V



Eine Beobachtung von Fries und Kann[1]) — der Übergang der von ihnen als Dibromdimethyl-o-methylenchinon angesprochenen Verbindung in das Tetrabrom-o,o′-dioxydimesityl bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure — steht mit dieser Erklärung Pummerers in gutem Einklang.

Daß die Chinonmethide mit freier Methylengruppe stark zur Polymerisation neigen werden, ist wohl verständlich; denn auch bei den in dieser Gruppe substituierten Chinonmethiden wurden wiederholt Polymerisationsprodukte beobachtet.[2]) Auffallend ist dabei aber, daß diese letzten meistens trimer und immer farblos waren. Es ist nicht recht verständlich, warum die Chinonmethide mit freier Methylengruppe — wenn wir der Auffassung Pummerers folgen — sich zu gelben, dimeren Produkten, die mit substituierter Methylengruppe dagegen zu farblosen, meistens[3]) trimeren Körpern polymerisieren sollen. Auch zur Klärung dieser Unstimmigkeit hoffte ich durch die Darstellung von Chinonmethiden, die durch Einführung von Halogen in die Methidgruppe stabilisiert sind, beitragen zu können.

Meine Untersuchungen erstrecken sich sowohl auf ortho- als auch auf para-Oxybenzalhalogenide und auf die aus ihnen durch Halogenwasserstoffabspaltung zu erhaltenden Verbindungen.

---

[1]) A. **353**, 338 (1907).

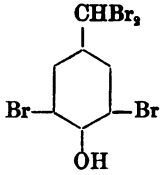
[2]) z. B. A. **328**, 294 (1903); **353**, 339 (1907); **353**, 351 (1907); **353**, 358 (1907); B. **40**, 682 (1907).

[3]) Zincke und v. Hohorst beschreiben ein dimeres, ebenfalls farbloses Chinonmethid [A. **353**, 376 (1907)].

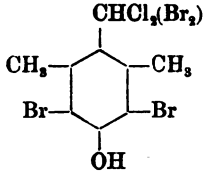
Digitized by Google

In der para-Reihe wurden aus dem para-Oxybenzaldehyd das Benzalbromid (VI) und aus dem 2,6-Dimethyl-4-oxybenzaldehyd die entsprechenden Benzalhalogenide (VII) erhalten, während es bisher nicht gelang, aus para-Oxyacetophenon bzw. para-Oxybenzophenon die zugehörigen Ketonhalogenide darzustellen.

VI



VII



Die Untersuchungen in der Reihe der ortho-Oxybenzalhalogenide sind noch nicht abgeschlossen; ich hoffe, darüber demnächst berichten zu können. Im folgenden seien zunächst die Ergebnisse meiner Beobachtungen an den para-Oxybenzalhalogeniden zusammengestellt.

Als Ausgangsmaterialien dienten mir der para-Oxybenzaldehyd und der 4-Oxy-2,6-dimethylbenzaldehyd. Den letzten erhielt ich nach der Gattermannschen Synthese aus symmetrischem Xylenol und wasserfreier Blausäure. Als Nebenprodukt gewann ich dabei den 2-Oxy-4,6-dimethyl-benzaldehyd zu etwa 30 Proz.[1])

Nach den Erfahrungen von Zincke[2]) und Anschütz[3]) war

---

[1]) Dieser Aldehyd ist bereits nach der Tiemann-Reimerschen Synthese erhalten worden [B. 48, 1713 (1915)]. Neuerdings [B. 55, 2373 (1922)] erhielten ihn v. Auwers und Saurwein auf dem gleichen Wege wie ich. Die von diesen Autoren beobachteten wechselnden Ausbeuten konnte ich nicht feststellen. Sie halten es für möglich, daß sie bei ihnen durch schwankenden Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Materialien hervorgerufen wurden. Nach meinen Erfahrungen bei der Darstellung ist es von großer Bedeutung sowohl für die Reinheit als auch für die Menge der gebildeten isomeren Aldehyde, daß das Aluminiumchlorid fein pulverisiert und während der Reaktion wiederholt gut mit dem Kolbeninhalt umgeschüttelt wird; auch ist bei der späteren Zersetzung mit Eis Erwärmung möglichst zu vermeiden.

[2]) B. 40, 3042 (1907).

[3]) A. 358, 92—97 (1907).

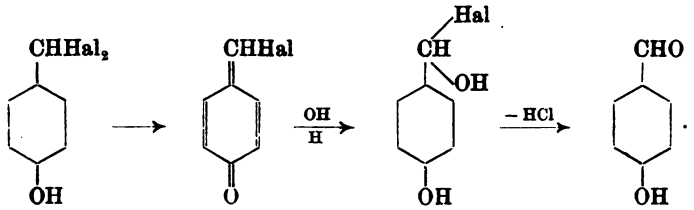
Digitized by Google

zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Phosphorhalogeniden auf die Oxyaldehyde recht beständige, hier unerwünschte Phosphorsäureester entstehen, deren Bildung sich vermeiden läßt, wenn die ortho-Stellungen zur Hydroxylgruppe besetzt werden. Aus diesem Grunde verwandte ich die den Halogeniden (Formel VI und VII) entsprechenden Aldehyde.

Die Überführung in die Benzalhalogenide gelingt mit Phosphorpentahalogeniden in benzolischer Lösung. Besonders leicht lassen sich die para-Oxybenzalbromide gewinnen, schwieriger die Chloride.

Die para-Oxybenzalhalogenide sind gut krystallisierende, farblose Körper, die sich in ihrem Verhalten ganz den „Pseudophenolhalogeniden" an die Seite stellen. Mit Essigsäureanhydrid liefern sie leicht und glatt Acetylverbindungen; in verdünnten Alkalien lösen sie sich nicht, sondern werden durch sie in unlösliche Produkte übergeführt. Ihre Reaktionsfähigkeit ist sehr groß.

Vor allem zeigen sie ein hervorragendes Vermögen, mit Agenzien wie Wasser, Alkohol, Eisessig in Reaktion zu treten. Dabei bildet sich in allen Fällen der zugehörige Aldehyd. Übertragen wir Zinckes Annahme über die Reaktionsweise seiner Pseudophenole auf die Oxybenzalverbindungen, so werden die erwähnten Umsetzungen nach folgendem Schema verlaufen:

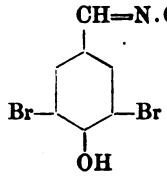


Mit Anilin setzen sich die Oxybenzalhalogenide sehr rasch um. Die Reaktion führt zu den Anilen VIII und IX, die sich auch aus den entsprechenden Aldehyden und Anilin unmittelbar erhalten lassen. Ebenso leicht gehen sie wieder in die zugehörigen Aldehyde über; schon

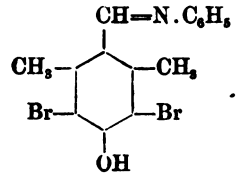
Digitized by Google

gelindes Erwärmen mit verdünnten Alkalien oder Säuren, bei VIII schon Essigsäure, bewirkt diese Umwandlung.

VIII



IX



Recht auffallend ist die Tatsache, daß das Anil (VIII) gelbrot gefärbt, das Homologe (IX) dagegen fast farblos ist. Die bisher in der Literatur beschriebenen[1]) Anile von Oxyaldehyden sind durchweg als intensiv gelbe bis rote Körper geschildert. Das Anil (IX) fällt also in dieser Beziehung aus der Reihe der bisher bekannten ziemlich heraus. Die Frage, ob bei den Anilen der para-Oxyaldehyde ähnliche Tautomerieverhältnisse vorliegen wie bei den Oxyazoverbindungen, möge dahingestellt bleiben.

Die Reaktionen der Pseudophenolhalogenide verlaufen nach Zincke über die Chinonmethide als Zwischenprodukte; die von ihm isolierten Verbindungen dieser Art sind gelb bis rot gefärbt. Führen auch die Reaktionen der para-Oxybenzalhalogenide, wie es das oben aufgestellte Schema wiedergibt, über ähnliche Zwischenprodukte, so mußte mit dem Auftreten von Farberscheinungen bei ihren Reaktionen gerechnet werden. Tatsächlich läßt sich nun bei fast allen Umsetzungen der para-Oxybenzalhalogenide eine vorübergehende schwache Gelbfärbung deutlich erkennen. Wenn dadurch schon die Richtigkeit der Annahme wahrscheinlich gemacht wird, daß ein Chinonmethid intermediär auftritt, so konnte das in einem Falle exakt bewiesen werden.

Erwärmt man das 3,5-Dibrom-4-oxybenzalbromid (VI) mit Alkohol oder läßt es in der Kälte längere Zeit mit

---

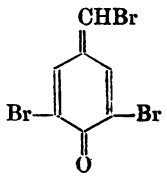
[1]) z. B. **A. 150**, 194 (1868). **B. 10**, 1271 (1877); **16**, 2097 (1883); **28**, 2410 (1895); **28**, 3235 (1895); **32**, 286 (1899); **38**, 3990, 3994, 3997 (1905).

Digitized by Google

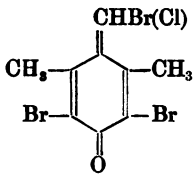
ihm in Berührung, so fällt beim Verdünnen mit Wasser der zugehörige Aldehyd in weißen Nadeln aus. Verreibt man es aber rasch mit etwas Alkohol, bis es in Lösung gegangen ist und versetzt sofort mit Wasser, so fällt in hellgelben, mikroskopisch kleinen Nädelchen das Chinonmethid X aus.

Bei den anderen untersuchten Oxybenzalhalogeniden wird offenbar diese Zwischenstufe sehr rasch durchschritten; aber auch aus ihnen kann man die Chinonmethide erhalten, wenn man ihre kalte ätherische Lösung mit wäßriger Natriumacetatlösung durchschüttelt. Auf diesem Wege wurden außer dem bereits erwähnten Chinonbrommethid (X) sein Dimethylderivat und das diesem entsprechende Chinonchlormethid (XI) erhalten.[1])

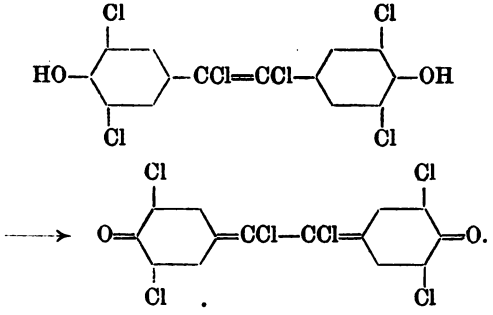
X



XI



[1]) Ein Chinonmethid, das ebenfalls in der Methylengruppe halogeniert ist, stellten **Zincke** und **Fries** [A. **325**, 69 (1902)] aus dem Tetrachlor-dioxytolan-dichlorid durch vorsichtige Oxydation dar:



Eine Molekulargewichtsbestimmung teilen die Autoren nicht mit, doch weist das Verhalten der von ihnen beschriebenen Verbindung darauf hin, daß in ihr ein monomolekulares Chinonmethid der Stilbenreihe vorliegt.

Digitized by Google

Alle drei Chinonmethide sind monomolekular. Die Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol durch Gefrierpunktserniedrigung weisen einwandfrei darauf hin. Formeln, wie sie Pummerer vorschlägt (s. oben V), kommen also hier nicht in Frage. Sie sind für die vorliegenden Chinonmethide auch schon deshalb ausgeschlossen, weil diese keinerlei Neigung zeigen, in Äthanderivate überzugehen, sondern außerordentlich leicht und glatt wieder die zugehörigen Aldehyde liefern.

Die von mir dargestellten Chinonmethide sind gelb gefärbt; in Äther und Benzin sind sie in der Kälte schwer löslich, leichter in Benzol. Auch durch Alkohol und Eisessig werden sie gelöst, gehen dabei jedoch in die zugehörigen Aldehyde über. Ebenso wirken verdünnte Alkalien langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen. Auch verdünnte Säuren wandeln die Chinonmethide in die Aldehyde um; selbst durch Wasser oder wäßriges Aceton wird diese Umsetzung in der Wärme bald bewirkt.

Dieser leichte Übergang in den Aldehyd dürfte der Grund sein, daß es bisher nicht gelang, den Reduktionswert der Chinonmethide zu bestimmen. Sie lagern, z. B. mit Zinnchlorür-Eisessig, viel rascher die Elemente des Wassers an als Wasserstoff. Jedoch dürfte diese Bestimmung sich erübrigen, da m. E. die soeben angeführten Reaktionen und die Molekulargewichtsbestimmungen für die monomolekulare Formel der Chinonmethide beweisend sind.

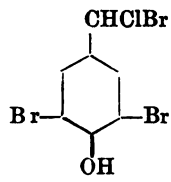
Ähnlich leicht wie die Anlagerung von Wasser geht die Addition von Halogenwasserstoff vor sich. Man nimmt sie am besten in Eisessiglösung in der Kälte vor. Dabei bilden sich die Benzalhalogenide zurück, aus denen die Chinonmethide erhalten wurden. Auch Säurehalogenide wie Acetylchlorid oder -bromid, Thionylchlorid und Chlorkohlensäureester bewirken die Aufnahme von Chlor- bzw. Bromwasserstoff, wenn sie auf die frisch bereiteten, noch nicht völlig von Wasser befreiten Chinonmethide einwirken. Läßt man die Säurehalogenide mit den völlig trockenen Chinonmethiden reagieren, so erhält man an Stelle der zu erwartenden Acetylverbindungen der Benzalhalogenide Produkte einer weitergehenden Umwandlung,

Digitized by Google

die allem Anschein nach mit jenen identisch sind, die man bei der Einwirkung von überschüssigem Phosphorpentachlorid auf die als Ausgangsmaterialien benutzten Aldehyde beobachtet.

Läßt man mit einem Chinonchlormethid Bromwasserstoff in Eisessig oder mit einem Chinonbrommethid Chlorwasserstoff in demselben Lösungsmittel reagieren, so erhält man in beiden Fällen das gleiche para-Oxybenzalchlorobromid (z. B. Formel XII).

XII



Alle diese Anlagerungen von Halogenwasserstoff an die Chinonmethide gehen sehr glatt vor sich. Man erhält die Benzalhalogenide in Ausbeuten von über 90 Proz. der Theorie. Werden die Benzalchlorobromide in ätherischer Lösung mit wäßrigem Natriumacetat behandelt, so wird *Brom*wasserstoff abgespalten; es entstehen die Chinonchlormethide.

Mit Anilin reagieren die Chinonmethide lebhaft. Unter Abscheidung von halogenwasserstoffsaurem Anilin erhält man dieselben Anile (VIII und IX), die sich auch aus den Benzalhalogeniden oder den Aldehyden mit Anilin darstellen lassen.

Am auffälligsten ist das Verhalten der Chinonmethide sowohl als auch der para-Oxybenzalhalogenide gegen Ammoniak. Sie liefern sofort eine tiefdunkelblaue, sehr unbeständige Verbindung. Bei den Benzalhalogeniden kann man bei vorsichtigem Zusatz des Ammoniaks zuerst eine Gelbfärbung beobachten, die offenbar auf der Bildung von Chinonmethid beruht. Dieses geht dann bei weiterer Einwirkung des Ammoniaks schnell in den blauen Körper über. Doch auch dieser ist nur kurze Zeit beständig;

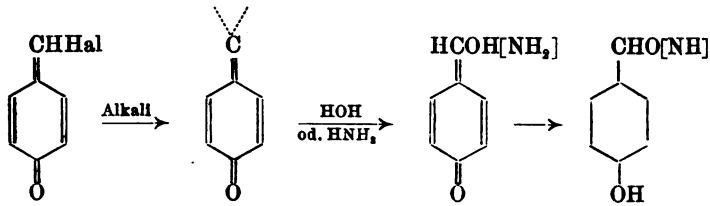
Digitized by Google

die blaue Farbe verschwindet und macht wiederum einer gelben Platz, die dann bestehen bleibt.

Dieselben Beobachtungen kann man bei der Behandlung der Chinonmethide oder para-Oxybenzalhalogenide mit wäßrigen Alkalien machen, jedoch verschwinden dabei die entstehenden gefärbten Zwischenprodukte noch rascher.

Das Endprodukt der Reaktion mit wäßrigem Alkali ist der Aldehyd, mit Ammoniak das Aldimin. Die Bildung beider läßt sich, wie schon eingangs erwähnt, mit der Zwischenbildung eines Chinonmethids nach dem Zinckeschen Schema gut erklären.

Ungeklärt aber bleibt die Natur des blauen Zwischenproduktes, das aus dem Chinonhalogenmethid mit Alkali oder Ammoniak anfangs entsteht und das bei allen anderen Umwandlungen der para-Oxybenzalhalogenide bzw. Chinonmethide nicht beobachtet wird. Es ist also offenbar eine spezielle Wirkung alkalischer Reagenzien, die sein Auftreten verursacht. Man ist versucht, daran zu denken, daß das Alkali auf das Chinonhalogenmethid nochmals halogenwasserstoffabspaltend wirken könnte. Dann würde ein freies Radikal mit zweiwertigem Kohlenstoff entstehen, das nun wiederum Wasser bzw. Ammoniak anlagern müßte:



Doch sei diese Vermutung mit allem Vorbehalt ausgesprochen, bis die im Gang befindliche Untersuchung weitere experimentelle Grundlagen für die Klärung der Natur des eigenartigen Körpers liefert.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

3,5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd.

Die Dibromverbindung ist von Werner[1]) durch Einwirkung von Bromwasser, von Paal[2]) durch Bromieren in Eisessiglösung aus dem para-Oxy-benzaldehyd erhalten worden. Ich arbeitete nach folgender Vorschrift:

50 g Aldehyd werden auf dem Wasserbade in 100 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit einer Mischung von 42 ccm Brom und 50 ccm Eisessig versetzt. Starke Erwärmung ist zu vermeiden. Beim Stehen, schneller auf allmählichen Wasserzusatz scheidet sich der Dibromaldehyd aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Er wird aus Benzol, verdünntem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert; doch ist das Rohprodukt zur Weiterverarbeitung genügend rein, wenn sein Schmelzpunkt etwa bei 175—180° liegt. Den Schmelzpunkt des reinen Aldehyds fand ich bei 185° (statt 181°, wie angegeben).

Versetzt man den Dibrom-p-oxy-benzaldehyd mit Essigsäure-Anhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so geht er unter Erwärmung in Lösung. Gießt man in Wasser, so scheidet sich ein Öl ab, das bald erstarrt. Es läßt sich nach dem Trocknen aus Benzin umkrystallisieren. Schmelzp. 125°. Die Analyse ergibt, daß 3 Acetylgruppen in das Molekül eingetreten sind; es liegt das Diacetat des acetylierten Oxyaldehyds vor.

0,1134 g Subst.: 0,0996 g AgBr.

$C_{13}H_{12}O_6Br_2$ Ber. Br 37,74 Gef. 37,38.

Kocht man die Eisessiglösung der Triacetylverbindung kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure, so geht sie in die gewöhnliche Monoacetylverbindung des Dibrom-p-oxybenzaldehyds über. Diese ist farblos, schmilzt bei 112° und ist in Eisessig ebenfalls löslich. Auch aus Alkohol lassen sich die beiden Acetylverbindungen gut umkrystallisieren.

3,5-Dibrom-4-methoxy-benzaldehyd.

Der Dibrom-p-oxy-benzaldehyd läßt sich in alkalischer Lösung nur schwer methylieren. Nur eine kleine Menge

---

[1]) Bl. **46**, 278 (1886).

[2]) B. **28**, 2408 (1895).

Digitized by Google

geht beim Schütteln mit Dimethylsulfat in den Methyläther über. Gut kommt man dagegen zum Ziele, wenn man das feste Natriumsalz des Oxy-aldehyds mit Dimethylsulfat erwärmt. 5 g Dibrom-para-oxy-benzaldehyd werden mit 20 ccm etwa doppelt normaler Natronlauge erwärmt; der Aldehyd geht rasch in Lösung. Fast gleichzeitig aber scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz in weißen Krystallen ab. Nach dem Erkalten saugt man scharf ab und trocknet auf dem Wasserbade. Man erhält so ein gelbes krystallines Pulver; Ausbeute an Natriumsalz etwa 5 g.

Diese werden im Reagenzglas mit 10 ccm Dimethylsulfat verrieben und das Reagenzglas etwa 5 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt. Dann wird gekühlt, mit 10 ccm Wasser verdünnt, zur Lösung des gebildeten Natriumsulfats gut umgerührt, das Wasser abgegossen und das zurückbleibende Öl zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats mit 10 ccm $^2/_1$-n. Natronlauge $^1/_4$ Stunde unter wiederholtem Umrühren im Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich der Äther in langen, weichen, weißen Nadeln ab. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet auf Ton. Der Äther ist in Wasser schwer, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Benzin (80—90°) läßt er sich umkrystallisieren; man erhält dann weiße Nadeln vom Schmelzp. 82—86°.

0,1289 g Subst.: 0,1641 g AgBr.
$C_8H_6O_2Br_2$ Ber. Br 54,42 Gef. 54,18.

3,5-Dibrom-4-methoxy-benzoesäure.

Es sollte versucht werden, den Dibrom-anisaldehyd durch Bromieren des technischen Anisaldehyds zu gewinnen. Da der para-Oxybenzaldehyd sich glatt bromieren läßt, wurde das auch von seinem Methyläther erwartet. Zu dem Ende werden 1,36 g Anisaldehyd in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1 ccm Brom in 10 ccm Eisessig versetzt. In der Kälte, auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade, tritt keine Reaktion ein. Der Anisaldehyd nimmt also erheblich schwerer Brom auf als der p-Oxybenzaldehyd. Erst als $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht wurde,

Digitized by Google

verschwand die Farbe des Broms. Nach dem Abkühlen wurde in kaltes Wasser gegossen. Es schied sich ein gelblich gefärbter Körper ab, der nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert wurde. Ich erhielt ihn dann in langen, fast weißen Spießen vom Schmelzp. 214—215°. Der Körper ist in kohlensauren und ätzenden Alkalien leicht löslich; er erwies sich nach Schmelzpunkt und Eigenschaften als Dibrom-anissäure. Das Brom hatte also nicht nur substituierend, sondern zugleich oxydierend auf den Anisaldehyd eingewirkt.

3,5-Dibrom-4-methoxy-benzalbromid.

4 g Dibrom-p-methoxy-benzaldehyd werden im Erlenmeyerkolben mit 10 g gepulvertem Phosphorpentabromid gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Sie schmelzen zu einer rotbraunen Flüssigkeit zusammen. Diese wird 5 Min. am Rückflußkühler im gelinden Sieden erhalten, dann in einen Destillierkolben gegossen und mit etwas Benzol nachgespült. Benzol und Phosphorbromide werden im Vakuum auf dem Wasserbad verjagt. Es hinterbleibt ein graues Öl. Dieses wird mit etwa der 1,5-fachen Menge Eisessig versetzt; beim Schütteln löst es sich im Eisessig auf; nötigenfalls muß durch Eintauchen in ein heißes Wasserbad gelinde erwärmt werden. Kühlt man dann wieder ab, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei; er wird abgesaugt, mit wenig kaltem Eisessig nachgewaschen, auf Ton getrocknet und aus Benzin (70—80°) umkrystallisiert. Man erhält das Benzalbromid in großen, weißen Blättern vom Schmelzp. 60—64°. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1665 g Subst.: 0,2861 g AgBr.

$C_8H_6OBr_4$ Ber. Br 73,06 Gef. 73,12.

Die Verbindung ist erheblich weniger reaktionsfähig als das im folgenden beschriebene

3,5-Dibrom-4-oxybenzalbromid (VI).

20 g 3,5-Dibrom-4-oxybenzaldehyd werden mit 100 ccm Benzol und 50 g Phosphorpentabromid $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Unter Braunfärbung der Flüssigkeit geht der Aldehyd rasch in Lösung. Die Reak-

Digitized by Google

tionsflüssigkeit wird, wie eben beschrieben, aufgearbeitet. Das gleiche Volumen Eisessig genügt hier. Die Krystalle werden abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet. Ausbeute etwa 20 g. Die Verbindung ist in Äther oder Benzol schon in der Kälte leicht löslich, in Benzin schwerer. Aus Benzin läßt sie sich gut umkrystallisieren. Man erhält sie dann in weißen Nadeln vom Schmelzp. 98—101,5°.

0,1200 g Subst.: 0,0847 g CO_2, 0,0177 g H_2O. — 0,1163 g Subst.: 0,0826 g CO_2, 0,0140 g H_2O. — 0,1481 g Subst.: 0,2606 g AgBr. — 0,1314 g Subst.: 0,2325 g AgBr. — 0,1208 g Subst.: 0,2152 g AgBr.

$C_7H_4OBr_4$ Ber. C 19,81 H 0,95 Br 75,47
Gef. „ 19,26, 19,38 „ 1,65, 1,35 „ 74,88, 75,30, 75,81.

Das Dibrom-p-oxybenzalbromid ist sehr reaktionsfähig; gegen kalten Eisessig ist es zwar beständig, dagegen durch heißen wird es schnell in Dibrom-p-oxybenzaldehyd übergeführt; mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali reagiert es schon in der Kälte; über ein blau gefärbtes Zwischenprodukt hinweg bildet sich gleichfalls der Aldehyd; mit heißen Alkalien entsteht er, ohne daß das Auftreten des blauen Körpers beobachtet wird. Verreibt man das Benzalbromid mit kaltem Alkohol, bis es in Lösung gegangen ist — ein Vorgang, der in wenigen Augenblicken beendet ist — und fällt sofort mit Wasser, so erhält man in mikroskopisch feinen hellgelben Nädelchen das reine, im folgenden beschriebene Chinonmethid. Wäßrige Natriumacetatlösung bewirkt in gleicher Richtung Abspaltung von HBr.

Die Acetylverbindung des Dibrom-p-oxybenzalbromids entsteht, wenn man es mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt; unter Erwärmung geht das Benzalbromid in Lösung; fast gleichzeitig scheidet sich die Acetylverbindung in großen Blättchen ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 80°.

0,1378 g Subst.: 0,2200 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_4$ Ber. Br 68,67 Gef. 67,94.

Digitized by Google

3, 5-Dibrom-chinon-brommethid (X).

Man löst 5 g des 3,5-Dibrom-4-oxybenzalbromids in möglichst wenig Äther, versetzt mit etwa dem doppelten Volumen 2 n-Natriumacetatlösung und schüttelt 2 Min. kräftig durch. Es scheiden sich sofort hellgelbe, kleine Nadeln aus. Man filtriert ab, wäscht wiederholt mit Wasser nach und trocknet auf Ton im Vakuum.

Das Chinonmethid ist in Äther und Benzin schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder heißem Benzol leichter. Beim Erwärmen mit Eisessig oder Alkohol wird es zerstört. Beim Umkrystallisieren muß sehr rasch verfahren werden, besonders aus Benzol. Kocht man die benzolische Lösung zu lange, so krystallisiert das Chinonmethid nicht wieder aus; beim Abdunsten des Benzols hinterbleiben amorphe Produkte von bräunlich roter Farbe. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man es zuweilen in gelben Nädelchen, die scharf bei 120° zu einer hellroten Flüssigkeit zusammenschmelzen. Meistens aber — aus Benzol und Schwefelkohlenstoff immer — erhält man Nadeln, die sich bei 120° etwas röten, aber erst gegen 200° schmelzen. Offenbar polymerisiert sich das Chinon, besonders in benzolischer Lösung, außerordentlich leicht. Darauf deuten vor allem die Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Benzol, die zwischen den Werten für das monomere und dimere Chinonmethid schwanken, aber meist stark zum Dimeren hin verschoben sind. Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung konnten noch nicht ausgeführt werden, da das Ausgangsmaterial, der p-Oxybenzaldehyd, nicht leicht zu beschaffen ist.

0,1733 g Subst.: 0,1512 g CO_2, 0,0200 g H_2O. — 0,1555 g Subst.: 0,1353 g CO_2, 0,0155 g H_2O. — 0,1514 g Subst.: 0,1325 g CO_2, 0,0163 g H_2O. — 0,1438 g Subst.: 0,2344 g AgBr. — 0,1442 g Subst.: 0,2357 g AgBr. — 0,1080 g Subst.: 0,1760 g AgBr. — 0,0657 g Subst.: 0,1076 g AgBr.

CH_3OBr_3

Ber.	C 24,49	H 0,87	Br 69,97
Gef.	„ 23,80, 23,74, 23,88	„ 1,29, 1,12, 1,21	„ 69,37, 69,56, 69,35, 69,70.

Digitized by Google

Reaktionen des Chinonmethids.

1. Anlagerung von Wasser. Die hervorstechendste Eigenschaft des Chinonmethids ist seine außerordentlich große Fähigkeit, durch Wasseranlagerung in den Aldehyd überzugehen. Schon beim Übergießen mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur geht es in diesen über. Durch Erwärmen mit Eisessig oder Alkohol, durch Zusatz von Alkali wird die Reaktion stark beschleunigt. Auch wenn man das Chinonmethid kalt mit Alkohol, dem einige Tropfen verdünnter Natronlauge zugesetzt sind, in Berührung bringt, so geht es rasch in Lösung; beim Ansäuern scheidet sich reiner Dibrom-p-oxybenzaldehyd vom Schmelzp. 185° in guter Ausbeute ab. Auch beim Erhitzen mit Wasser oder Aceton erfolgt Wasseranlagerung.

2. Anlagerung von Halogenwasserstoff. Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff sind bestimmte Bedingungen einzuhalten, weil die entstehenden Oxybenzalhalogenide sehr reaktionsfähige Verbindungen sind. Sie gelingt am besten, wenn man das Chinonmethid kalt mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig verrührt, bis die gelbe Farbe des Methids verschwunden und alles rein weiß geworden ist. Der Übergang dauert kaum 1 Min. Man saugt ab, trocknet auf Ton, dann im Exsiccator über Ätzkali und krystallisiert aus Benzin um. Auch mit Acetylbromid läßt sich die Anlagerung von Bromwasserstoff leicht durchführen, wenn man das frisch bereitete, von Feuchtigkeit noch nicht völlig befreite Chinonmethid mit Acetylbromid vorsichtig erwärmt. Dem Reaktionsprodukt kann man mit heißem Benzin das gebildete, weiter oben bereits beschriebene 3,5-Dibrom-4-oxy-benzalbromid entziehen.

Ganz entsprechend wie Bromwasserstoff läßt sich auch Salzsäure mit Hilfe einer Chlorwasserstoff-Eisessiglösung oder durch Erwärmen mit Acetylchlorid an das Chinonmethid anlagern. In diesem Falle entsteht ein gemischtes Benzalchloridbromid (XII). Es läßt sich aus Benzin umkrystallisieren und bildet weiße Nadeln vom

Digitized by Google

Schmelzp. 70—74°. Es zeigt dieselbe Reaktionsfähigkeit wie das Benzalbromid.

0,0732 g Subst.: 0,1347 g AgCl + AgBr.
$C_7H_4OBr_3Cl_3$ Ber. 0,1363 g.

Die Chlorbromverbindung löst sich ähnlich leicht in Äther wie das Benzalbromid. Beim Schütteln mit wäßrigem Natriumacetat erfolgt genau wie bei jenem die Ausscheidung gelber Nadeln, in denen das 3,5-Dibrom-1,4-chinon-chlormethid vorliegen dürfte. Die Analyse konnte wegen Materialmangels noch nicht ausgeführt werden.

3. Verhalten gegen Anilin. Suspendiert man das Chinonmethid in Benzol und versetzt mit etwas Anilin, so tritt Erwärmung ein. Gleichzeitig beginnt die Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin. Man erhitzt zum Sieden und filtriert heiß ab. Das in Benzol unlösliche bromwasserstoffsaure Anilin bleibt auf dem Filter zurück. Aus dem Filtrat krystallisiert in großen, orange gefärbten Prismen das Anlagerungsprodukt aus. Es schmilzt bei 150—152° und ist identisch mit dem aus 3,5-Dibrom-4-oxybenzalbromid oder dem zugehörigen Aldehyd und Anilin leicht zu erhaltendem Anil dieses Aldehyds (VIII). In Wasser ist die Verbindung unlöslich, ebenso in Benzin. In Eisessig und Alkohol löst sie sich mit gelber Farbe. Erwärmt man die Eisessiglösung mit etwas verdünnter Säure, oder kocht die alkoholische Lösung unter Zusatz von etwas verdünntem Alkali, so erfolgt Übergang in den Aldehyd.

0,1067 g Subst.: 0,1702 g CO_2, 0,0249 g H_2O. — 0,1320 g Subst.: 0,2103 g CO_2, 0,0325 g H_2O. — 0,1051 g Subst.: 0,1102 g AgBr.

$C_{13}H_9ONBr_2$	Ber. C 43,94	H 2,53	Br 45,07
	Gef. „ 43,52, 43,47	„ 2,61, 2,75	„ 44,63.

4. Verhalten gegen Alkali und Ammoniak. Verreibt man das Chinonmethid kalt mit wäßrigen Alkalien oder mit Ammoniak, so nimmt es sofort eine tiefblaue Farbe an, die allmählich wieder verschwindet. Es entsteht eine klare, hellgelbe Lösung, die das Alkali- bzw. Am-

Digitized by Google

moniumsalz des 3,5-Dibrom-4-oxybenzaldehyds enthält. Beim Ansäuern erhält man ihn in guter Ausbeute. Von besonderem Interesse ist das blau gefärbte Zwischenprodukt. Auch aus dem Benzalbromid oder dem beschriebenen gemischten Chloridbromid kann man es mit Alkalien oder Ammoniak erhalten. Doch geht dabei das Benzalbromid zunächst in eine gelb gefärbte Verbindung über, die offenbar das Chinonmethid vorstellt. Am besten sind die Vorgänge zu verfolgen, wenn man in die benzolische Suspension des Methids oder in die Benzollösung des Benzalhalogenids gasförmiges Ammoniak einleitet. Man erhält das Zwischenprodukt als tief blau gefärbten Niederschlag, der aber bald wieder verschwindet und in einen gelben Körper übergeht. In diesem letzteren liegt das in Benzol unlösliche Imin des Dibrom-p-oxybenzaldehyds vor. Es geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sofort in ihn über. Da die Umwandlung in das Imin außerordentlich rasch erfolgt, ist es bisher nicht gelungen, die blaue Verbindung festzuhalten und zur Analyse zu bringen. Sie bleibt auch bei Ausschluß von Sauerstoff nur kurze Zeit bestehen, z. B. wenn man in Wasserstoffatmosphäre arbeitet.

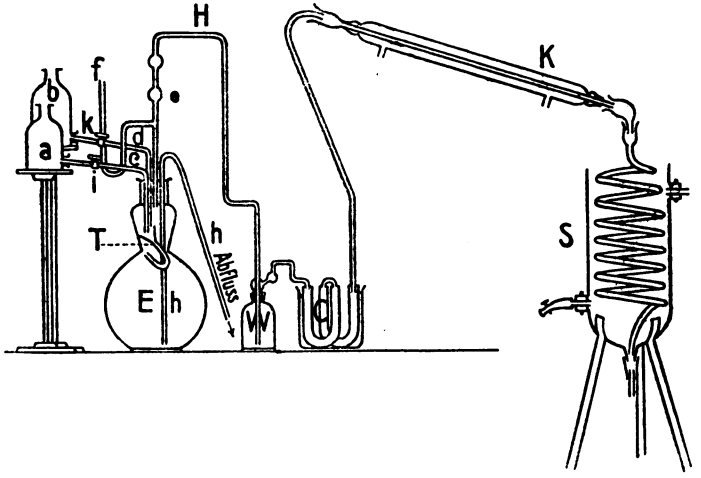
Darstellung wasserfreier Blausäure.

Zur Gewinnung des 2,6-Dimethyl-4-oxybenzaldehyds nach Gattermann waren größere Mengen wasserfreier Blausäure erforderlich. Ich stellte sie in der von K. Ziegler[1]) angegebenen Apparatur her, die sich als sehr zweckmäsig erwies. Nachteilig war allerdings, daß man nach Verarbeitung einer gewissen Menge Cyankali den Kolben aus dem Apparat herausnehmen und entleeren mußte. Da eine sehr gute Dichtung der Verbindungen und Verschlüsse erforderlich ist, erschien eine Einrichtung zweckmäßig, die es gestattete, die Blausäuredarstellung kontinuierlich fortzusetzen, ohne die Verbindungen lösen zu müssen. Auch die beiden Tropf-

[1]) B. 54, 110 (1921).

Digitized by Google

trichter zur Aufnahme des Cyankalis und der Schwefelsäure waren bei der Darstellung größerer Mengen Blausäure insofern störend, als sie sehr häufig gefüllt werden mußten. Sie wurden deshalb durch Vorratsflaschen ersetzt und ein mechanisch wirkendes Heberrohr zur Entfernung des verbrauchten Kolbeninhalts angebracht. Schließlich wurde dem Liebigkühler noch eine in einer Kältemischung stehende Kühlschlange angeschlossen, um auch bei rascher Blausäureentwicklung völlige Kondensation zu erreichen. Ich benutzte deshalb die im folgenden beschriebene Apparatur.[1])



Zwei auf Stativen stehende, tubulierte Literflaschen (*a* und *b*) dienen zur Aufnahme der kalt gesättigten Cyankalilösung, bzw. der mäßig konz. Schwefelsäure (ein Raumteil roher Schwefelsäure auf 1,5 Raumteile Wasser); sie stehen durch die mit Hahn versehenen Röhren *c* und *d* derart mit dem Entwicklungskolben *E* in Verbindung, daß die Blausäure in dem von Ziegler angegebenen Trichter *T* entwickelt wird. Das bis auf den Boden des Entwicklungskolbens reichende Heberrohr *h* führt direkt

[1]) Sie wurde von Herrn cand. chem. Schürmann im hiesigen Institut zusammengestellt.

Digitized by Google

zum Abfluß. Das Gasentwicklungsrohr *e* trägt seitlich angeschmolzen ein Quecksilber-Sicherheitsrohr *f*. Die Blausäure wird in einer Waschflasche *W*, die mit der oben angeführten, mäßig konz. Schwefelsäure beschickt ist, gewaschen und dann in mehreren hintereinander geschalteten Chlorcalciumröhrchen *C* getrocknet. *W* und *C* werden an kalten Tagen in Wasser von etwa 40° eingestellt. Die getrocknete Blausäure wird dann durch den Liebigkühler *K* der Kühlschlange *S* zugeführt. Das Heberrohr *h* tritt selbständig in Tätigkeit, sobald man im Entwicklungskolben *E* einen Überdruck dadurch erzeugt, daß man entweder den durch die Hähne *i* und *k* geregelten Zufluß an Cyankali und Schwefelsäure für einige Zeit beschleunigt, oder, wenn das nicht genügt, einen Quetschhahn, der etwa bei *H* angebracht ist, kurze Zeit schließt. Der Entwicklungskolben braucht bei dieser Anordnung nicht die von Ziegler angegebene Größe (5 Liter) zu haben, sondern es genügt ein Kolben von 2 Liter Rauminhalt.

Mit der so abgeänderten Zieglerschen Apparatur läßt sich bequem Blausäure so entwickeln, daß man in der Stunde etwa 1 Liter wasserfreier Blausäure erhält.

2,6-Dimethyl-4-oxy-benzaldehyd.

100 g symmetrisches Xylenol werden in 250 ccm Benzol gelöst und unter Kühlung allmählich 150 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nachdem man die Flüssigkeit mit gasförmiger Salzsäure gesättigt hat, läßt man 100 ccm wasserfreier Blausäure durch einen gut wirkenden Schlangenkühler eintropfen. Die Temperatur soll nicht über 35° steigen. Dann wird weitere 3 Stunden lang bei der gleichen Temperatur Salzsäure eingeleitet. Das rötlich gelbe Reaktionsprodukt wird unter einem gut ziehenden Abzug in etwa 3 Liter Wasser gegossen und der im Kolben verbleibende Rückstand mit Eisstückchen zersetzt. Der Aldehyd scheidet sich dabei direkt in gelben Nadeln aus. Man verjagt nun unveränderte Blausäure und das Benzol mit Wasserdampf.

Digitized by Google

Sind beide vertrieben, so geht mit dem Dampf noch ein schweres gelbes Öl über, das meistens bald erstarrt. In ihm liegt der isomere, weiter unten beschriebene ortho-Oxyaldehyd vor. Den im Kolben zurückbleibenden p-Oxyaldehyd saugt man nach dem Erkalten ab und wäscht ihn mit Wasser wiederholt aus. Dann digeriert man ihn auf dem Filter mehrmals mit Alkohol, der ein den Aldehyd verunreinigendes braunes Öl aufnimmt. Läuft der Alkohol fast farblos ab, so trocknet man den nunmehr fast weiß gewordenen Aldehyd auf dem Wasserbade. Er ist dann schon fast rein (Schmelzp. 190°). Ganz weiß erhält man ihn durch Auflösen in verdünntem Alkali und Wiederausfällen mit Säuren. Ich fand den Schmelzp. für reines Material bei 193° (Gattermann gibt 190—191° an). Man krystallisiert ihn aus Benzol, Alkohol oder Eisessig um und erhält ihn so in langen weißen Nadeln. Ausbeute gut.

2-Oxy-4,6-dimethylbenzaldehyd.

Der Dimethylsalicylaldehyd entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des eben beschriebenen 2,6-Dimethyl-4-oxybenzaldehyds. Im Gegensatz zu dem p-Oxyaldehyd ist er mit Wasserdämpfen flüchtig. Er ist leicht löslich in verdünnten warmen Alkalien; beim Abkühlen der Lösungen scheidet er sich aus. Erstarrt er nicht sogleich, so versetzt man seine Lösung mit konz. wäßrigem Alkali; alsdann scheidet sich das Alkalisalz in fast weißen, langen Nadeln ab. Der Aldehyd ist leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Benzol oder Äther. Aus niedrig siedendem Benzin läßt er sich gut umkrystallisieren. Man erhält ihn dann in großen, farblosen, glasartig spröden Nadeln vom Schmelzp. 48°.

0,1968 g Subst.: 0,5186 g CO_2, 0,1207 g H_2O. — 0,1674 g Subst.: 0,4409 g CO_2, 0,1059 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$ Ber. C 72,00 H 6,67
Gef. „ 71,89, 71,85 „ 6,86, 7,08.

Phenylhydrazon. Löst man den Aldehyd in etwas Alkohol, versetzt mit Phenylhydrazin und kocht kurz

Digitized by Google

auf, so fällt beim Ansäuern das Phenylhydrazon aus. Es schmilzt bei 127°.

0,1735 g Subst.: 18,4 ccm N bei 15,5° 756 mm. — 0,1036 g Subst.: 10,8 ccm N bei 21° 748 mm.

$C_{15}H_{16}ON_2$ Ber. N 11,67 Gef. 12,48, 11,91.

3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzaldehyd.

20 g des 2,6-Dimethyl-4-oxybenzaldehyds werden in 200 ccm Eisessig auf dem Wasserbade gelöst, mit 25 g wasserfreiem Natriumacetat und, noch heiß, allmählich und unter Umschütteln mit einer Mischung von 14 ccm Brom und 30 ccm Eisessig versetzt. Gegen Ende der Bromierung beginnt schnell zunehmende Ausscheidung der Dibromverbindung. Ist alles Brom eingetragen, läßt man erkalten, saugt ab, wäscht zur Entfernung des Natriumbromids wiederholt mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol um. Lange, weiße Nadeln vom Schmelzp. 181°, löslich in heißem Benzol oder Eisessig, schwerer in Benzin. Ausbeute 42 g.

0,1154 g Subst.: 0,1414 g AgBr.

$C_9H_8O_2Br_2$ Ber. Br 51,95 Gef. Br 52,14.

Acetylderivate. Suspendiert man den Dibromaldehyd in Acetanhydrid und versetzt mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so geht er unter Erwärmung rasch in Lösung. Gießt man in Eiswasser, so scheidet sich die Triacetylverbindung erst ölig ab, wird aber bald fest. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, löslich in heißem Benzin. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder besser aus Benzin erhält man weiße Nädelchen, die bei 114° schmelzen. Halogenbestimmung ergibt, daß das 1-Acetoxy-4-(diacetoxy-methyl)-2,6-dibrom-3,5-dimethylbenzol vorliegt.

0,1293 g Subst.: 0,1074 g AgBr.

$C_{15}H_{16}O_6Br_2$ Ber. Br 35,40 Gef. Br 35,35.

Löst man die Triacetylverbindung in wenig heißem Eisessig, versetzt mit etwas verdünnter Salzsäure und kocht kurz auf, so geht sie in die normale Acetylverbindung des Aldehyds über. Diese scheidet sich beim Erkalten der Reaktionslösung in großen weißen Blättern ab. Sie sind löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und heißem Benzin. Der Schmelzp. der aus Benzin umkrystallisierten Substanz liegt bei 149°.

0,1719 g Subst.: 0,1832 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O_3Br_2$ Ber. Br 45,71 Gef. Br 45,35.

Digitized by Google

3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzalbromid (VII).

20 g 3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzaldehyd werden in 80 ccm Benzol gelöst und mit 50 g Phosphorpentabromid etwa $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Dann werden im Destillationskolben Benzol und überschüssige Phosphorbromide im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterbleibt ein gelbbraun gefärbtes Öl, das unter der Leitung abgekühlt und mit 10 ccm Eisessig versetzt wird. Das Öl geht beim Schütteln in Lösung. Nötigenfalls muß vorsichtig auf dieselbe Weise erwärmt werden. Kühlt man die so erhaltene Lösung unter der Leitung, so beginnt rasch eine Krystallausscheidung. Nach einigem Stehen ist alles erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Eisessig nach und trocknet das hinterbleibende weiße, krystalline Pulver auf Ton im Vakuum. Dann wird aus Benzin (100°) umkrystallisiert. Man erhält lange, weiße Nadeln, vom Schmelzp. 154°, die in Äther schon in der Kälte, in Benzol und Benzin nur in der Hitze löslich sind.

0,3620 g Subst.: 0,3115 g CO_2 und 0,0556 g H_2O. — 0,3388 g Subst.: 0,5602 g AgBr.

$C_9H_8OBr_4$	Ber. C 23,89	H 1,77	Br 70,80
	Gef. „ 23,48	„ 1,72	„ 70,37.

Das Benzalbromid geht beim Erwärmen mit Eisessig, Alkohol, rascher noch mit alkoholischen Alkalien in den Aldehyd über. Durch wäßrige Alkalien in der Kälte und durch Ammoniak wird es erst gelb, dann sehr schnell blau gefärbt. Im übrigen verhält es sich wie das bereits beschriebene methylfreie Benzalbromid (VI).

Acetylverbindung. Suspendiert man das Benzalbromid in Essigsäureanhydrid und versetzt mit wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so geht es unter Erwärmung in Lösung. Nach kurzer Zeit aber erstarrt alles zu einem Brei der Acetylverbindung. Man gießt in Wasser, saugt ab und krystallisiert nach dem Trocknen aus Benzin um. Weiße, prismatische Krystalle, die bei 152° schmelzen. Sie ergeben mit dem Benzalbromid starke Schmelzpunktdepression. Die Acetylverbindung ist auffallend beständig.

Digitized by Google

Sie läßt sich sogar aus Alkohol umkrystallisieren. Auch durch Kochen mit Eisessig wird sie nur wenig angegriffen. Dagegen wird sie durch verdünnte Alkalien schnell in den 3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzaldehyd übergeführt.

0,1093 g Subst.: 0,1646 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O_2Br_4$ Ber. Br 64,78 Gef. Br 64,09.

Anil. Löst man das Benzalbromid in Benzol und versetzt mit Anilin, so erhält man sogleich eine Ausscheidung von Anilinhydrobromid. Man kocht kurz auf, filtriert und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wird mit kalter verdünnter Salzsäure ausgezogen. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Weiße Prismen vom Schmelzp. 212°. In Benzol und hochsiedendem Benzin ziemlich leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Durch alkoholisches Alkali wird es rasch in den zugehörigen Aldehyd übergeführt.

0,1138 g Subst: 0,1115 g AgBr.

$C_{15}H_{13}ONBr_2$ Ber. Br 41,78 Gef. Br 41,70

Mol.-Gew.-Bestimmung in Campher: [1])

0,0228 g Subst., 0,1656 g Campher, $\Delta = 14{,}4°$.

$C_{15}H_{13}ONBr_2$ Ber. Mol.-Gew. 383 Gef. Mol.-Gew. 382,5.

3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-chinon-brommethid (XI).

Man löst 5 g des beschriebenen Bromids unter Erwärmen in möglichst wenig Äther, läßt wieder etwas erkalten, versetzt mit dem 1,5fachen Vol. $^2/_1$-n. wäßriger Natriumacetatlösung und schüttelt kräftig durch. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Chinonmethids. Man filtriert ab, wäscht wiederholt mit Wasser nach, trocknet auf Ton und schließlich 24 Stunden im Vakuumexsiccator. Das Chinonmethid ist blaßgelb gefärbt, im Lichte verfärbt es sich an der Oberfläche rötlich. Es schmilzt nicht ganz scharf bei etwa 200° und läßt sich sehr schlecht umkrystallisieren. Im vorgewärmten Bade schmilzt der Körper schon kurz über 100° zu einer trüben Flüssigkeit zusammen. Auch hier scheinen also beim Erwärmen Polymerisationsvorgänge einzutreten.

[1]) B. **55**, 1001 (1922).

Digitized by Google

Das Chinonmethid ist in Äther schwer löslich, ebenfalls in Benzin, löslich dagegen in Benzol. Aus dieser Lösung wird es jedoch weder durch Benzinzusatz, noch beim Abdunsten in krystallisiertem Zustande erhalten.

0,1147 g Subst.: 0,1209 g CO_2, 0,0202 g H_2O. — 0,0933 g Subst.: 0,1404 g AgBr.

$C_9H_7OBr_3$	Ber. C 29,11	H 1,89	Br 64,69
	Gef. „ 28,76	„ 1,97	„ 64,04.

Die Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol ergibt dementsprechend für das Rohprodukt Werte, die auf eine Polymerisation hinweisen. Wenn sie auch dem einfachen Chinonmethid näher liegen als dem dimeren, so entfernen sie sich doch von den für das monomere zu erwartenden Werten beträchtlich.

0,2596 g Subst., 10,60 g Benzol, Δ 0,137°. — 0,2463 g Subst.: 11,01 g Benzol, Δ 0,111°.

$C_9H_7OBr_3$	Ber. Mol.-Gew. 371	(f. d. Dimere 742)
	Gef. „ 477,3	538,4.

In der Kälte erfolgt diese Polymerisation nicht oder doch erheblich langsamer; denn die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol lieferte Werte, die für das Bestehen der monomeren Form eindeutig sprechen.

0,1375 g Subst., 14,6 g Benzol, Δ 0,113°. — 0,3143 g Subst., 16,95 g Benzol, Δ 0,235°. — 0,2454 g Subst., 14,3 g Benzol, Δ 0,211°. — 0,2952 g Subst., 16,3 g Benzol, Δ 0,226°. — 0,1570 g Subst., 15,05 g Benzol, Δ 0,153°.[1]) — 0,1684 g Subst., 15,05 g Benzol, Δ 0,142°.[1]) — 0,1711 g Subst., 15,05 g Benzol, Δ 0,145°.[1])

$C_9H_7OBr_3$	Ber. Mol.-Gew. 371
	Gef. 422,5, 400,0, 412,3, 406,3, 345,6, 399,5, 397,5.

Beim Erhitzen mit Alkohol oder Eisessig, schneller beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali, liefert das Chinonmethid den ihm zugehörigen Oxybenzaldehyd leicht und glatt zurück.

3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzalchlorid.

Das Benzalchlorid bildet sich aus dem zugehörigen Aldehyd mit Phosphorpentachlorid recht leicht. Erwärmt man den Aldehyd in benzolischer oder ätherischer Lösung mit PCl_5, oder läßt man den festen Aldehyd mit dem Phosphorchlorid reagieren — immer kann man die

[1]) Diese Bestimmungen wurden mit besonders reinem Material ausgeführt.

Digitized by Google

Bildung des Benzalchlorids qualitativ leicht nachweisen (Blaufärbung einer kleinen Probe des Reaktionsproduktes mit Ammoniak); aber es entstehen eine Reihe von Nebenprodukten, aus denen es außerordentlich schwer wird, das Chlorid zu isolieren. Wendet man einen Überschuß an Phosphorpentachlorid an, so bilden sich weiße, ebenfalls krystallisierte Körper, die chlorärmer sind als das Benzalchlorid; mit ihrer Untersuchung bin ich noch beschäftigt. Nach vielen vergeblichen Versuchen erhielt ich das reine Benzalchlorid am besten auf folgendem Wege:

15 g des 3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzaldehyds werden im Destillierkolben mit 50 ccm Benzol und 10 g Phosphorpentachlorid 5 Minuten im gelinden Sieden erhalten und sogleich anschließend das Benzol und gebildetes Phosphoroxychlorid im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Wenn richtig gearbeitet worden ist, scheiden sich gegen Ende der Destillation rasch zunehmend weiße Krystalle des Benzalchlorids aus. Man unterbricht sogleich das Erhitzen und läßt erkalten. Völliges Vertreiben des Phosphorhalogenids ist nicht nur nicht erforderlich, sondern sogar schädlich, weil sich das Benzalchlorid bei längerem Erhitzen mit ihm zersetzt. Man verrührt den erkalteten Kolbeninhalt mit Benzin, zerdrückt sorgfältig alle Klumpen und saugt scharf ab. Nach dem Auswaschen mit Benzin soll das im Vakuum getrocknete Produkt bei etwa 150° schmelzen. Aus Benzin umkrystallisiert, erhält man es in weißen Nadeln vom Schmelzp. 153°. Ausbeute etwa 16 g.

0,1912 g Subst.: 0,2033 g CO_2, 0,0366 g H_2O. — 0,1610 g Subst.: 0,1714 g CO_2, 0,0317 g H_2O. — 0,1692 g Subst.: 0,3059 g AgCl + AgBr.

$C_9H_8OBr_2Cl_2$	Ber. C 29,75	H 2,20	AgCl + AgBr	0,3087
	Gef. „ 29,01	2,14		0,3059
	„ „ 29,04	2,20		

Das Benzalchlorid verhält sich ganz wie das entsprechende Bromid. Es gibt mit ihm auch keine Schmelzpunktdepression. Der Übergang in den Aldehyd erfolgt

Digitized by Google

mit der gleichen spielenden Leichtigkeit; auch alle anderen Reaktionen verlaufen in derselben Weise.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure erhält man leicht die Acetylverbindung. Sie krystallisiert aus Benzin (60—70°) in weißen, derben Prismen vom Schmelzp. 128°.

0,1575 g Subst.: 0,2600 g AgCl+AgBr.

$C_{11}H_{10}O_2Br_2Cl_2$ Ber. 0,2575 g AgCl+AgBr.

3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-chinon-chlormethid (XI).

Löst man das Benzalchlorid unter sehr vorsichtigem Erwärmen in Alkohol auf und fällt sogleich wieder mit Wasser, so erhält man ein gelbes Chinonmethid. Doch wird dieses durch Alkohol ziemlich rasch schon in der Kälte in Aldehyd verwandelt. Das so dargestellte Chinon ist deshalb immer etwas durch Aldehyd verunreinigt. Besser stellt man es darum, wie beim Brommethid beschrieben, dar. Dabei bekommt man einen dicken Krystallbrei hellgelb gefärbter Nädelchen, die äußerlich dem Brommethid durchaus ähneln; jedoch sind sie in allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als das Brommethid und lassen sich bei schnellem Arbeiten auch aus heißem Benzin (100—110°) umkrystallisieren. Man erhält hellgelbe Nadeln, die bei 132° schmelzen, jedoch sofort wieder zu einer weißen Masse erstarren, die erst bei 242° zu einer braunen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Durch Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig geht das Methid leicht in den Aldehyd über.

0,1516 g Subst.: 0,1827 g CO_2, 0,0322 g H_2O. — 0,1601 g Subst. 0,1906 g CO_2, 0,0346 g H_2O. — 0,0664 g Subst.: 0,1025 g AgCl+AgBr. Ber. 0,1055 g. — 0,1050 g Subst.: 0,1649 g AgCl+AgBr. Ber. 0,1669 g. — 0,1006 g Subst.: 0,1590 g AgCl+AgBr. Ber. 0,1599 g.

$C_9H_7OBr_2Cl$	Ber. C 33,08	H 2,14
	Gef. „ 32,88, 32,48	„ 2,38, 2,42.

Mol.-Gew.-Best. (Campher): 0,0482 g Subst. in 0,2215 g Δ 30°. — (Benzol): 0,0914 g Subst. in 17,60 g Δ 0,087°. — 0,0924 g Subst. in 17,60 g Δ 0,083°.

Ber. Mol.-Gew. 326,5 Gef. 290,2, 302,6, 320,7.

Digitized by Google

Chinonchlormethid wie Chinonbrommethid dieser Reihe geben dieselben Reaktionen, wie sie oben beim 3,5-Dibrom-chinon-brommethid beschrieben sind.

3,5-Dibrom-4-oxy-2,6-dimethyl-benzalchloridbromid.

Entsteht ganz analog, wie die um zwei Methylgruppen ärmere Verbindung S. 288. Die Substanz läßt sich ebenfalls aus Benzin umkrystallisieren. Man erhält sie dann in weißen weichen Nadeln vom Schmelzp. 151°, die weder mit dem Benzalbromid noch mit dem Benzalchlorid eine Schmelzpunktsdepression ergeben. Sie zeigt alle Reaktionen der anderen Oxybenzalhalogenide. Bei Einwirkung von Natriumacetat entsteht unter Abspaltung von HBr das beschriebene Chlormethid.

0,1681 g Subst.: 0,1598 g CO_2, 0,0296 g H_2O. — 0,0656 g Subst.: 0,1105 g AgCl+AgBr. Ber. 0,1138 g. — 0,1026 g Subst.: 0,1772 g AgCl+AgBr. Ber. 0,1779 g. — 0,2602 g Subst.: 0,4480 g AgCl+AgBr. Ber. 0,4513 g. — 0,2130 g Subst.: 0,3658 g AgCl+AgBr. Ber. 0,3694 g.

$C_9H_8OClBr_2$	Ber. C 26,53	H 1,96
	Gef. „ 25,93	„ 1,97.

Acetylverbindung. Sie wurde auf die wiederholt beschriebene Weise dargestellt. Weiße Krystalle aus Benzin. Schmelzp. 138°.

0,2698 g Subst.: 0,4210 g AgCl+AgBr.

$C_{11}H_{10}O_2BrCl_2$ Ber. 0,4242 g AgCl+AgBr.

Digitized by Google

Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge V.[1]

Zur Oxydation der Aldehyde.

Von *Heinrich Wieland* und *August Wingler*.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 10. März 1923.)

I. Die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydroperoxyd.

Die einfachste Methode der analytischen Bestimmung des Formaldehyds besteht darin, daß man seine Lösung mit einem Überschuß von Hydroperoxyd und einer bekannten Menge eingestellter Lauge zur Umsetzung bringt und dann die verbliebene Lauge bestimmt.[2]) Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$2\,CH_2O + H_2O_2 + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,HCOONa + H_2 + 2\,H_2O.$$

Bei dieser merkwürdigen Umsetzung werden also, dem Ergebnis nach, 2 Mol Aldehyd von 1 Mol Hydroperoxyd zu Ameisensäure „oxydiert" und gleichzeitig wird Wasserstoff frei.

Da es unwahrscheinlich erscheint, daß es sich hier um eine *einfache* direkte Umsetzung der beiden Komponenten handelt, und da die in Frage stehende Reaktion von anderer Seite[3]) als Beweismaterial gegen die von dem Einen von uns vertretene Auffassung der Oxydationsvorgänge herangezogen wird, haben wir uns ausführlich mit ihr beschäftigt. Wir haben zunächst festgestellt, daß Formaldehyd und Hydroperoxyd, auch in verdünnter wäßriger Lösung, miteinander reagieren. Mit dem Geruch des Aldehyds verschwindet nach einiger Zeit die Farb-

[1]) Frühere Abhandlungen: B. **45**, 2606 (1912), **46**, 3327 (1913), **47**, 2085 (1914), **54**, 2353 (1921).

[2]) Blank u. Finkenbeiner, B. **31**, 2979 (1898).

[3]) Bach u. Generosow, B. 55, 3560 (1922).

Digitized by Google

reaktion mit fuchsinschwefliger Säure, und das Hydroperoxyd hat die Fähigkeit verloren, auch bei tiefer Temperatur Permanganat zu entfärben. Die Isolierung des Reaktionsproduktes ist uns zuerst aus ätherischer Lösung gelungen. Der schön krystallisierte Körper, den wir in nahezu theoretischer Menge erhielten, erwies sich als identisch mit dem sog. *Hexaoxymethylen-triperoxyd* $(CH_2O)_6O_3 + 3H_2O$, das L. Legler[1]) vor mehr als 40 Jahren in einer ausgezeichneten Untersuchung aus den Produkten der flammenlosen Verbrennung des Äthyläthers, aus der „Lampensäure", in nicht ganz reinem Zustand isoliert hat.

Den Leglerschen Stoff hat schon Nef[2]) vermutungsweise als „Diformalhydroperoxydhydrat" von der Struktur

$$H_2(HO)C—O—O—C(OH)H_2$$

angesprochen, und Baeyer und Villiger[3]) schließen sich dieser Auffassung an. Wir beweisen ihre Richtigkeit, indem wir die Identität unseres Reaktionsproduktes mit der Substanz von Legler feststellen und für sie mit aller Schärfe Konstitution und Molekulargröße ermitteln. Durch Eindunsten der wäßrigen Reaktionslösung von Formaldehyd und Hydroperoxyd im eisgekühlten Vakuumexsiccator vermögen wir schließlich den gleichen Stoff mit 75prozentiger Ausbeute zu isolieren und damit den letzten Zweifel zu beseitigen darüber, daß die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydroperoxyd, die hier behandelt wird, auf das *Di-oxymethylperoxyd*[4]) — so nennen wir den Körper — zurückzuführen ist.

In der Tat hat schon Legler gefunden, daß sein Produkt aus Lampensäure durch Lauge in der Hauptsache zu Ameisensäure und Wasserstoff zerlegt wird, daß beim Erwärmen mit verdünnten Säuren der gleiche Zerfall vor sich geht, begleitet von dem Auftreten größerer Mengen von Formaldehyd. Wir finden in Über-

[1]) B. **14**, 602 (1881), **18**, 3343 (1883); A. **217**, 381 (1883).
[2]) A. **298**, 262, 328 (1897).
[3]) B. **33**, 2485 (1901).
[4]) Auch der Name *Dimethylolperoxyd* wäre angebracht.

Digitized by Google

einstimmung mit der Blank-Finkenbeinerschen Analysenmethode durch Alkalien quantitativen Zerfall in Ameisensäure und Wasserstoff, in neutraler oder saurer Lösung in der Hauptsache gleichartigen Umsatz, daneben je nach den Versuchsbedingungen (vgl. Versuchsteil) ein Mehr an Ameisensäure, das von einer nachher (S. 310) zu besprechenden Nebenreaktion herrührt.

Die Zersetzung wäßriger Lösungen von Formaldehyd-Hydroperoxyd ohne Alkali ist schon von Geisow[1]) als in gleicher Richtung verlaufend untersucht worden. Seinen Irrtum, dabei werde keine Ameisensäure sondern Kohlendioxyd gebildet, hat Lyford[2]) berichtigt. Bach und Generosow bringen in ihrer schon erwähnten, experimentell wenig inhaltsreichen Abhandlung, eine Bestätigung dieser Tatsachen, offenbar in Unkenntnis der beiden vorhergehenden Arbeiten. Sie formulieren die Reaktion auf Grund der Traubeschen Theorie der Wasserzerlegung durch das Schema:

$$H_2O_2 + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} HCO \\ HCO \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \longrightarrow 2H_2O + 2HCOOH + H_2$$

und diskutieren gleichzeitig das Auftreten von Zwischenprodukten, wobei das Leglersche Hexaoxymethylentriperoxyd herangezogen wird. Auf die Basis dieser durch keinerlei experimentelle Belege beschwerten Hypothese wird dann eine allgemeine Kritik der Oxydationstheorie gestellt, auf die einzugehen ich hier um so weniger Veranlassung habe, als keiner der von anderen Autoren und von mir für ihren Wert beigebrachten experimentellen Stützen durch ihr hier entgegengeführtes Tatsachenmaterial erschüttert wird.

Wir halten die Beteiligung des Wassers beim Zerfall des Di-oxymethylperoxyds an sich für sehr unwahrscheinlich. Den einwandfreien Beweis für unsere Auffassung erbringen wir dadurch, daß wir die Zersetzung

---

[1]) B. **37**, 515 (1904).

[2]) Am. Soc. **29**, 1227 (1907).

Digitized by Google

der Substanz einmal im wasserfreien Lösungsmittel und dann in absolut trockenem Zustand quantitativ verfolgen. Der Verlauf unterscheidet sich in nichts von dem der Spaltung in wäßriger Lösung; wir finden auch 70% Wasserstoff und das gleiche Verhältnis von Wasserstoff zu Ameisensäure, wie dort. Damit ist der Vorstellung der russischen Autoren jeglicher Boden entzogen.

Die Ursache für den quantitativ verschiedenen Verlauf der Spaltung in alkalischer und neutraler Lösung hat sich unschwer ergründen lassen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß OH-Ionen die Hauptreaktion außerordentlich beschleunigen, während in neutraler oder saurer Lösung ihr langsamerer Verlauf einer hydrolytischen Nebenreaktion Spielraum läßt, die unten besprochen wird.

Der beim Zerfall des Di-oxymethylperoxyds entbundene Wasserstoff ist vollkommen *reaktionslos*, also *molekular*. Die Spaltung des Wassers liefert aber immer nascenten, d. h. atomaren und aktiven Wasserstoff. Bach und Generosow haben diese für ihre Hypothese grundlegende Unstimmigkeit wohl bemerkt, und suchen sie durch eine recht ungewöhnliche Hilfsvorstellung zu beseitigen.[1])

Der inaktive Charakter des Wasserstoffs wird durch eine Reihe von Tatsachen belegt. Das Peroxyd ist an sich schon in kalter wäßriger Lösung gegen Permanganat beständig. Im Schoße der Zerfallsreaktion wird weder Jod entfärbt noch werden Methylenblau oder Chinon hydriert. Auch ein Überschuß von Hydroperoxyd, das so leicht durch aktiven Wasserstoff zu Wasser hydriert wird, ändert den Gang der Spaltung in keiner Weise; das Verhältnis von Ameisensäure zu Wasserstoff bleibt nahezu gleich. Mit aller Schärfe geht der inaktive, molekulare Charakter des abgespaltenen Wasserstoffs schon daraus hervor, daß die wohl zu erwartende intermolekulare Reaktion

$$2\,H_2(HO)C.O.O.C(OH)H_2 \longrightarrow 2\,HC(O)OH + 2\,H_2C(OH)_2,$$

[1]) A. a. O. S. 3562.

Digitized by Google

die bei dem an sich ähnlichen Zerfall des Hydroperoxyds das Gesamtbild beherrscht:

$$2\,HO.OH \longrightarrow O:O + 2\,H_2O,$$

auch nicht spurenweise nachzuweisen ist.

Dabei ist Di-oxymethylperoxyd ein ziemlich kräftiger Wasserstoffacceptor. Jod wird ziemlich rasch frei gemacht, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Hydrochinon fast augenblicklich zu Chinon dehydriert. Es entsteht in allen Fällen Formaldehyd, der auch sofort auftritt, wenn man die wäßrige Lösung der Substanz mit Zinkstaub schüttelt. Es ist die Sauerstoffbrücke, die hierbei eine dehydrierende Spaltung erfährt.

$$H_2(HO)C.O.O.C(OH)H_2 \xrightarrow{2H} 2\,H_2C(OH)_2.$$

Diese Reaktionen stimmen vollkommen mit denen des Hydroperoxyds überein, mit dessen Reaktionsweise die Substanz überhaupt eine große Ähnlichkeit hat. Sehr anschaulich läßt sich der Unterschied in der Wirkung zwischen molekularem und aktivem Wasserstoff durch folgenden Versuch zeigen. Der Zerfall des Di-oxymethylperoxyds wird durch Palladiumschwarz stark beschleunigt; es beginnt schon in der Kälte kräftige Wasserstoffentwicklung. Gleichzeitig wird aber Formaldehyd gebildet, ein Zeichen, daß der sonst unwirksame Wasserstoff durch den Katalysator in bekannter Weise aktiviert und zur Sprengung der Peroxydbrücke fähig gemacht wird. Wir sehen auf Grund der gegebenen Unterlagen die Triebkraft der eigenartigen Zerfallsreaktion in der Tendenz der beiden austretenden Wasserstoffatome, sich zum Molekül H_2 zu vereinigen, ein Vorgang der erfolgt, ehe das molekulare Kraftfeld überschritten ist.

$$\begin{array}{l} H(HO)C.O \\ \quad\;\; H \end{array} \!\!\dashv\!\!\vdash \begin{array}{l} O.C(OH)H \\ \cdots\cdots H \end{array} \longrightarrow 2\,H(HO)C:O + H_2.$$

Die vorliegenden Daten erlauben eine kurze Erörterung der thermischen Verhältnisse. Eine Wärmetönung bei der Bildung des Peroxyds aus Formaldehyd und Hydroperoxyd ist durch einfache Messung in der

Digitized by Google

Reaktionslösung nicht festzustellen und kann bei der Überschlagsrechnung vernachlässigt werden. Die Reaktionswärme setzt sich dann summarisch zusammen aus der positiven Bildungswärme der Ameisensäure aus Formaldehyd und Sauerstoff (I) und aus der negativen Zerfallswärme von Hydroperoxyd in O_2 und H_2 (II).

$$\text{I} \quad 2\,H_2C{:}O + O_2 \longrightarrow 2\,HC(OH){:}O + 2 \times 61\ \text{Kal.},$$

$$\text{II} \quad HO.OH \longrightarrow O{:}O + H_2 - 47\ \text{Kal.}$$

Es ergibt sich demgemäß bei der Reaktion eine positive Wärmetönung von etwa 75 Kalorien.

Gertrud Woker[1]) gibt an, daß Wasserstoffperoxyd durch Aldehyde, besonders Formaldehyd aktiviert werde, was sie an der Bläuung von salzsaurem Benzidin erkennt. Sie betrachtet das System Formaldehyd–Hydroperoxyd als Modell für das Ferment Peroxydase, in dem sie eine wirksame Gruppe $-\overset{H}{C}{=}O$ annimmt, die Hydroperoxyd zu $-HC(OH)O.OH$ binde. Wir können die Angabe von Frl. Woker über das Auftreten der Farbreaktion bestätigen: Das frisch bereitete Gemisch der beiden Komponenten bläut Benzidin; nach einigem Stehen oder nach kurzem Erwärmen, nachdem sich Di-oxymethylperoxyd gebildet hat, verliert die Lösung ihre Wirksamkeit. Es ist sehr wohl möglich, daß das zuerst entstehende halbseitige Peroxyd die Farbreaktion verursacht. Die Dehydrierung des Pyrogallols zu Purpurogallin, die typische Peroxydase-Reaktion, wird aber durch Hydroperoxyd-Formaldehyd nicht im mindesten beschleunigt, und dies scheint uns gegen die erwähnte Modell-Hypothese zu sprechen.

Darstellung und Reaktionen des Di-oxymethyl-peroxyds.

Formalinlösung, mit dem doppelten Volumen Äther ausgeschüttelt, liefert eine etwa 5prozentige ätherische

[1]) Z. allg. Phys. **16**, 340 (1914); B. **47**, 1024 (1914); siehe auch H. Maggi, Helv. **1**, 433 (1918).

Digitized by Google

Formaldehydlösung, die mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet wurde. Der genaue Gehalt wurde durch Titration mit Natriumsulfit bestimmt. In analoger Weise wird durch Ausschütteln einer 25prozentigen Hydroperoxydlösung mit dem doppelten Volumen Äther eine etwa 3prozentige Lösung von H_2O_2 in Äther dargestellt und ebenfalls getrocknet. Die beiden Ätherlösungen werden im Verhältnis von 2 Mol Formaldehyd zu 1 Mol Hydroperoxyd vereinigt, einige Stunden stehen gelassen und dann im Vakuumexsiccator oder im Rundkolben mit Kapillare ohne Erwärmung eingedunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrt sehr bald zu eisblumenähnlichen Krystallen, die nach dem Abwaschen mit wenig Äther rein sind. Ausbeute 80—90 Proz. Für die Analyse wurde die Substanz aus warmem Äther umkrystallisiert. Lange glänzende Prismen, die sich im Vakuum ziemlich rasch verflüchtigen. Schmelzp. 62—64° unter gelinder Zersetzung. Nach dem Erkalten krystallisiert der Inhalt des Röhrchens wieder. Bei langsamem Eindunsten einer Ätherlösung lassen sich 1—2 cm lange Krystalle züchten.

0,1154 g Subst.: 0,1073 g CO_2, 0,0700 g H_2O. — 0,2162 g Subst.: 0,2028 g CO_2, 0,1300 g H_2O.

$C_2H_6O_4$ Ber. C 25,53 H 6,42
Gef. „ 25,37, 25,59 „ 6,78, 6,72.

Molekulargewichtsbestimmung:

1. in Eisessig. Mol.-Gew. $= \frac{0{,}142.39.100}{0{,}345.13{,}7} = 117$

Mol.-Gew. $= \frac{0{,}1595.39.100}{0{,}339.16{,}27} = 113$

2. in Wasser. Mol.-Gew. $= \frac{0{,}169.18{,}6.100}{0{,}237.15{,}11} = 87{,}7$

Mol.-Gew. $= \frac{0{,}1726.18{,}6.100}{0{,}249.14{,}88} = 86{,}6$

Mol.-Gew. Ber. 94 Gef. 117, 113, 87,7, 86,6.

Die Bereitung der Substanz in wäßriger Lösung ist umständlicher, liefert aber auch 75 Proz. der Theorie an krystallisiertem Produkt. Die beiden Komponenten wurden in etwa 10prozentiger Lösung im Verhältnis 60 ($2CH_2O$) : 34 (H_2O_2) zusammen gebracht. Nach einigem

Digitized by Google

Stehen sind die Reaktionen der beiden Bestandteile verschwunden. Das Gemisch wurde im eisgekühlten Exsiccator im Hochvakuum über Schwefelsäure und festem Ätzkali eingedampft und hinterließ so die farblose Krystallisation des Di-oxymethylperoxyds.

Das Peroxyd ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Äther, leichter in warmem, schwerer in Benzol und Chloroform. Auch aus warmem Chloroform kann es zu schönen Krystallen umkrystallisiert werden. In trockenem Zustand ist der Stoff lange Zeit unbegrenzt haltbar, während die Lösungen schon bei mäßiger Temperatur merklich Wasserstoff entwickeln. Beim Erhitzen im Röhrchen über direkter Flamme explodiert er unter lautem Knall und Feuererscheinung; dabei tritt Ameisensäure auf. Die wäßrige Lösung ist in der Kälte einige Zeit beständig gegen Permanganat und gibt weder mit Titanschwefelsäure noch mit fuchsinschwefliger Säure eine Farbreaktion. Auch hält sie, ganz schwach alkalisch gemacht, bei Eiskühlung geraume Zeit lang die rote Farbe zugesetzten Phenolphtaleins. Schon bei gelindem Erwärmen mit dem Titansäure-Reagens tritt die durch Hydroperoxyd verursachte Färbung auf, mit einer Spur Zinkstaub und auch schon beim Erwärmen die Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure. Die Spaltung in Ameisensäure und Wasserstoff wird in alkalischer Lösung stark beschleunigt, in saurer hintangehalten.

Palladiumschwarz ruft auch in der neutralen Lösung kräftige Wasserstoffentwicklung hervor, während gleichzeitig Formaldehyd gebildet wird. Da dieser Katalysator auch den Zerfall der primär gebildeten Ameisensäure beschleunigt, ist im Gas CO_2 enthalten. Die Zersetzung in alkalischer Lösung läßt sich in Eis-Kochsalz-Mischung völlig unterbinden, Silberoxyd und auch metallisches Silber rufen aber auch so sofort stürmische Gasentwicklung hervor; ebenso wirkt Kupferbronze. Metalle üben also eine außerordentlich starke katalytische Wirkung auf das Peroxyd aus.

Digitized by Google

	Bedingungen	Substanzmenge in g	Lösungsmittel	Temp.	Dauer	Wasserstoff		Ameisensäure		Andere Reaktionsprod.
						in ccm(red)	in Proz.	in ccm $^n/_{10}$	in Proz.	
1	im Eudiometerrohr über Quecksilber	0,1590	10 ccm n. NaOH	20°	1 Stde.	37,23	98,37	—	—	—
2	desgl.	0,1687	desgl.	20°	1 „	39,81	99,10	—	—	—
3	im offenen Kolben	0,1018	„	50°	20Min.	—	—	21,48	99,26	—
4	„ „ „	0,1064	„	50°	20Min.	—	—	22,70	100,3	—
5	ohne Lösungsmittel	0,1252	—	60–65°	4 Std.	19,8	67,66	20,19	75,8	im Rückstand Formaldehyd
6	in Benzol[1])	0,1550	30 ccm	65°	5 Std.	24,6	66,7	21,7	65,8	Rest der Substanz unverändert
7	in wäßriger Lösung	0,1906	2 „	70–75°	6 „	31,6	70,0	34,5	85,5	7 ccm $^n/_{10}$ Formaldehyd[2]), kein H_2O_2
8	„ „ „	0,1908	5 „	70–75°	6 „	34,4	75,0	35,3	87,1	4,5 ccm $^n/_{10}$ Formaldehyd, kein H_2O_2
9	in saurer Lösung	0,1982	5 „ $^n/_{10}$HCl	70°	5 „	39,0	82,6	35,4	83,9	Formaldehyd und H_2O_2
10	„ „ „	0,2013	5 ccm 2 n-H_2SO_4	70°	5 „	38,8	80,9	35,6	83,2	„ „ „
11	mit 1 Mol = 0,0715 g H_2O_2	0,1978	4 ccm Wasser	70°	6 „	31,7	67,4	36,8	87,4	4,2 ccm $^n/_{10}$Formaldehyd
12	mit 1 Mol = 0,5486 g $K_2S_2O_8$	0,1909	5 ccm Wasser	39–40°	48 „	31,46	69,2	—	—	Formaldehyd, Hydroperoxyd und saures Sulfat[3])

[1]) Ein gleichartiger Versuch in Xylol verlief ebenso.
[2]) Mit Hydroperoxyd und Alkali titrimetrisch bestimmt.
[3]) Unter den angewandten Bedingungen wird Ameisensäure durch Persulfat zu CO_2 dehydriert.

Digitized by Google

Die quantitative Untersuchung der Spaltung unter verschiedenen Bedingungen.

Die Ergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle zusammengefaßt. Aus den Versuchen 1—4 ergibt sich der glatte Zerfall in Wasserstoff und Ameisensäure in alkalischer Lösung, der ziemlich rasch verläuft.

Weit langsamer geht die Zersetzung, auch bei höherer Temperatur (60—75°), in neutraler und saurer Lösung vor sich; wir haben sie in mehreren Versuchen nicht vollständig zu Ende geführt, da es uns lediglich auf die Feststellung des Verhältnisses des gebildeten Wasserstoffs zur Ameisensäure ankam. Der Wasserstoff wurde durch luftfreie, trockene Kohlensäure in ein Azotometer gedrängt, dem Reaktionskölbchen war ein Kühler aufgesetzt der von dem Azotometer durch eine mit wenig Wasser beschickte, gekühlte Vorlage getrennt war. Die entstandene Ameisensäure wurde unter Eiskühlung rasch titriert. Die Prozentzahlen in der Tabelle beziehen sich auf das Verhältnis Wasserstoff zu Ameisensäure 1 : 2 Mol.

Man sieht, daß in den Versuchen 5—10 dieses Verhältnis nicht immer eingehalten wird, sondern daß die Zersetzung der trockenen Substanz (5) und die in wäßriger Lösung (7 und 8) zu einem nicht unerheblichen Mehr an Ameisensäure führt. Diesem Überschuß steht die äquivalente Menge Formaldehyd gegenüber, Hydroperoxyd ist in der Reaktionslösung nicht nachweisbar. Es hat demnach neben der Hauptreaktion, die zu 70 bis 75 Proz. abgelaufen ist, eine Nebenreaktion gemäß der Gleichung

$$HOH_2C.O.O.CH_2OH \longrightarrow HCOOH + H_2CO + H_2O.$$

stattgefunden. Zweifellos entsteht infolge halbseitiger Hydrolyse *Mono-oxymethylperoxyd*, das in Wasser und Ameisensäure zerfällt:

$$HOH_2C.O.O.CH_2OH \longrightarrow HOH_2C.O.OH + H_2CO;$$
$$HOH_2C.O.OH - H_2O \longrightarrow HOHC:O.$$

Als peroxydisches Halbacetal läßt unser Peroxyd diese Reaktionsfolge durchaus erwarten; wir werden ihr

Digitized by Google

beim Derivat des Acetaldehyds wieder begegnen. Setzt man der Reaktionslösung 1 Mol Hydroperoxyd zu (Versuch 11), so steigert sich die Menge der Ameisensäure, da der bei der Spaltung gebildete Formaldehyd wieder in Reaktion treten kann. Bach und Generosow haben das gleiche Resultat erhalten, als sie Formaldehyd mit einer das Verhältnis 2:1 übersteigenden Menge Hydroperoxyd erhitzten. Daß wir in saurer Lösung (9 und 10) dem Verhältnis 1:2 (für $H_2 : H_2CO_2$) viel näher kommen, als in neutraler Lösung, können wir nur damit erklären, daß die Wasserstoff liefernde Reaktion hier beschleunigt wird, die partielle Hydrolyse aber gleichzeitig hinter der beiderseitigen in den Hintergrund tritt. In der Endlösung sind nebeneinander Formaldehyd und Hydroperoxyd enthalten.

Aus dem Di-oxymethylperoxyd konnte an sich Ameisensäure neben Formaldehyd (ohne gleichzeitige H_2-Entwicklung) auch durch eine intermolekulare Reaktion nach Art der Selbstzersetzung des Hydroperoxyds[1]) hervorgehen (s. S. 304). Dagegen sprechen nicht nur die Versuche, die vollständig im Sinne der Hauptreaktion verlaufen, sondern auch die dem Studium der Hydroperoxydzersetzung nachgebildeten (11 und 12). Weder durch *Hydroperoxyd* (11) noch durch *Kaliumpersulfat* (12) wird Wasserstoff gemäß der hypothetischen Gleichung abgefangen; die entwickelte Gasmenge ist in beiden Versuchen nicht vermindert.

II. Acetaldehyd und Hydroperoxyd.

In der zitierten Abhandlung von Blank und Finkenbeiner findet sich kurz erwähnt die Angabe, daß auch Acetaldehyd und Hydroperoxyd bei Gegenwart von Alkali in geringer Menge Wasserstoff entwickeln. Dies wird von Heimrod und Levene[2]) in Abrede gestellt. Auffallenderweise ist die Reaktion zwischen diesem Aldehyd und Hydroperoxyd nicht weiter untersucht worden, nur von Baeyer und Villiger[3]) wird in

[1]) B. **54**, 2367 (1921).
[2]) BioZ. **29**, 31 (1910).
[3]) B. **33**, 2484 (1900).

Digitized by Google

einem kleinen Abschnitt die Einwirkung von Hydroperoxyd und konz. Schwefelsäure (also Schwefelmonopersäure) auf Acetaldehyd behandelt. Sie erhalten in der Kälte ein Öl, das sich beim Erwärmen in eine explosive Krystallmasse verwandelt. Wegen der „unangenehmen Eigenschaften der Verbindungen", die als Di-acetaldehyd-peroxydhydrat und als Di-acetaldehyd-diperoxyd

$H_3C.H(HO)C.O.O.C(OH)H.CH_3$ $H_3CHC\begin{smallmatrix}O.O\\ \diagup\quad\diagdown\\ O.O\end{smallmatrix}CH.CH_3$

aufgefaßt werden, wird die Untersuchung abgebrochen. Wir haben die Reaktion des Acetaldehyds mit Hydroperoxyd der Untersuchung des Formaldehyd-Derivates angeschlossen.

Das acetalartige Anlagerungsprodukt von Hydroperoxyd an Acetaldehyd entsteht in gleicher Weise wie dort, ist aber unbeständiger als die Verbindung des Formaldehyds. Dies zeigt sich schon bei der Prüfung der wäßrigen Lösung der beiden Bestandteile vom Verhältnis 2:1. Sie gibt nach einigem Stehen auch in der Kälte die Reaktion des Aldehyds (fuchsinschweflige Säure) und fast sofort die empfindlichere des Hydroperoxyds (Titanschwefelsäure, Permanganat), offenbar unterliegt also die Verbindung einer, wenn auch geringfügigen Dissoziation gemäß dem Gleichgewicht

$$H_3C.H(HO)C.O.O.C(OH)H.CH_3 \rightleftarrows 2\,H_3C.CH(O) + HO.OH$$

Durch einen Überschuß von Aldehyd läßt sich das Hydroperoxyd in die Anlagerungsverbindung fast vollständig hineindrücken. Permanganat hält kurze Zeit die Farbe und Titanschwefelsäure gibt eine kaum wahrnehmbare Färbung.

Wir haben die Substanz aus den vereinigten Ätherlösungen der beiden Komponenten in nicht völlig reinem Zustand als wasserlösliches Öl erhalten, dessen Zusammensetzung durch die Analyse und durch Titration mit Jod und mit Permanganat ermittelt wurde. Es

Digitized by Google

liegt auch hier das sekundäre Peroxyd der Konstitution $H_3C.H(HO)C.O.O.C(OH)H.CH_3$ vor, das, wie zu erwarten war, auf Grund des angeführten Gleichgewichts in wäßriger Lösung einen teilweisen Zerfall in die Bestandteile erfährt.

Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung wird, ganz anders als beim Formaldehyd, *keine Spur Wasserstoff entwickelt*, wir finden vielmehr, je ungefähr zur Hälfte des Umsatzes Zerfall: 1. in *Aldehyd* (2 Mol) und *Hydroperoxyd* (1 Mol) und 2. in *Aldehyd*, *Essigsäure* und *Wasser*. Hier tritt also die halbseitige Spaltung

$$H_3C.H(HO)C.O.O.C(OH)H.CH_3 \longrightarrow H_3C.H(HO)C.O.OH + O:CH.CH_3$$

und $$H_3C.H(HO)C.O.OH \longrightarrow H_3C.COOH + H_2O,$$

die wir bei dem Peroxyd des Formaldehyds als Nebenreaktion kennen gelernt haben, in den Vordergrund. Mit fast dem gleichen Umsatz bildet sich bei der Titration mit $^n/_{10}$-Lauge im abgeschlossenen Gasbestimmungsapparat neben Sauerstoff (aus dem Hydroperoxyd entstanden) *Essigsäure*. Auch hier war ebensowenig, wie bei der Einwirkung von starkem Alkali, Wasserstoff nachzuweisen. Das entbundene Gas wurde restlos vom Phosphor aufgenommen. Wir bestätigen damit die Angabe von Heimrod und Levene, daß Acetaldehyd und Hydroperoxyd in alkalischer Lösung keinen Wasserstoff entwickeln. Und gleich ihnen treffen wir unter den Produkten des Zerfalls unsres Körpers in alkalischer Lösung in geringer Menge *Ameisensäure* und *Kohlensäure*, deren Auftreten wir, wie sie, nur auf die oxydative Spaltung von Vinylalkohol zurückführen können.

Mit einem Überschuß von starker Lauge (2-n.) wird das Peroxyd nach 2. restlos in Aldehyd, Acetat und Wasser zerlegt.

So bleibt, ohne Beteiligung eines Katalysators (vgl. dazu das letzte Kapitel S. 322), die eigenartige Zersetzung des Di-oxymethylperoxyds in Säure und Wasserstoff

Digitized by Google

auf die Grundsubstanz beschränkt. Denn auch die von Baeyer und Villiger dargestellte Chloralverbindung

$$Cl_3CH(OH)C.O.O.CH(OH).CCl_3$$

zerfällt nicht in diesem Sinne. Bei ihr haben wir unter allen Umständen nur Spaltung in Chloralhydrat und Hydroperoxyd feststellen können. Ebenso leicht wird auch das von Nef[1]) dargestellte, gleichartig gebaute Produkt aus Benzaldehyd und Hydroperoxyd wieder in seine Bestandteile zerlegt.

Di-oxyäthylperoxyd.

In 60 ccm einer getrockneten 3 prozentigen ätherischen Hydroperoxydlösung werden 5 g frisch destillierten Acetaldehyds eingetragen. Die Lösung bleibt einen Tag lang stehen und wird dann im Vakuumexsiccator eingedunstet. Nach zweitägigem Verweilen des Rückstandes im Vakuum ist der Äther so gut wie vollständig entfernt, ohne daß bei der Flüchtigkeit des Peroxyds Gewichtskonstanz zu erreichen wäre. Dieses hinterbleibt als farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl von schwach stechendem, etwas an Paraldehyd erinnerndem Geruch, leicht löslich in Wasser, Äther und Alkoholen. Die frisch bereitete wäßrige Lösung gibt in der Kälte keine Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure, entfärbt auch Permanganat nicht sofort, dagegen wird Titanschwefelsäure alsbald hellgelb und dann sehr rasch orangegelb gefärbt. Die Mineralsäure führt hier fast augenblicklich zur Spaltung in Aldehyd und Hydroperoxyd. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird Jod frei gemacht, Hydrochinon wird zu Chinon dehydriert, schweflige Säure zu Schwefelsäure. Das Auftreten von Acetaldehyd begleitet diese Reaktionen. Versetzt man die frische wäßrige Lösung mit wenig Zinkstaub, so kommt die Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure sofort zustande. Beim Erhitzen im Rohr verpufft die Substanz unter Knall. In all diesen

[1]) A. 298, 292 (1897).

Digitized by Google

Reaktionen gleicht das neue Peroxyd dem einfachen, vorher beschriebenen Stammkörper.

Die Analyse hat große Schwierigkeiten bereitet und bei drei Versuchen zur Zertrümmerung des Verbrennungsrohrs geführt. Die Ursache für dieses ungestüme Verhalten der Substanz ist darauf zurückzuführen, daß sie beim Erwärmen Acetaldehyd abspaltet und zunächst in das ungemein sensible *Di-äthyliden-diperoxyd* übergeht.

$$H_3C.CH(OH).O.O.C(OH)H.CH_3 \longrightarrow H_3C.CH(OH).O.OH$$

$$2\,H_3C.CH(OH).O.OH \longrightarrow H_3CHC\begin{matrix}O.O\\ \diagdown\quad\diagup\\ O.O\end{matrix}CH.CH_3 + 2\,H_2O.$$

Dieser Übergang vollzieht sich auch schon, wenn Di-oxyäthylperoxyd einige Zeit, etwa 8 Tage lang, im Vakuum gehalten wird. Es hat sich dann das ursprüngliche Öl in ein zähes, in Wasser nicht mehr lösliches Harz umgewandelt, das stark explosiven Charakter besitzt. Schon das Berühren mit dem Glasstab hat genügt, um ein Präparat zu heftiger Detonation zu bringen.

Analyse des Di-oxyäthylperoxyds.

0,1825 g Subst.: 0,2547 g CO_2 und 0,1387 g H_2O.

$C_4H_{10}O_4$ (122) Ber. C 39,34 H 8,19

Gef. „ 38,08 „ 8,50.

Titration. a) Mit Permangant. 0,2147 g in 20 ccm Wasser wurden zur Zersetzung 2 Stunden mit 0,5 g Natriumbicarbonat bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit Schwefelsäure angesäuert und unter Eiskühlung titriert (Acetaldehyd verbraucht unter diesen Bedingungen kein Permanganat). Es wurden 33,25 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ entfärbt, ber. 35,2 ccm. Der Unterschied ist wohl auf eine geringfügige Zersetzung des Hydroperoxyds in der Bicarbonatlösung zurückzuführen.

b) Mit Jod-Thiosulfat. 0,2008 g, die 2 Stunden lang in angesäuerter Jodkaliumlösung umgesetzt waren, schieden die 34,6 ccm $^n/_{10}$ entsprechende Menge Jod aus. Ber. 32,9 ccm.

Zersetzung mit Alkali. Es wurde die wäßrige Lösung des Peroxyds im geschlossenen Gasbestimmungsapparat bei 70° mit $^n/_{10}$-NaOH und Phenolphtalein als Indicator titriert. Als Reaktionsgefäß diente ein Kölbchen von bekanntem Rauminhalt; in die eine Bohrung des aufgesetzten Gummistopfens war direkt das Auslaufrohr der Bürette eingesetzt, die andere enthielt eine Kapillare, die mit einer Gasbürette verbunden war. Nach beendigter Um-

Digitized by Google

setzung wurde das Kölbchen aus der Bürette mit dem abgelesenen Volumen Wasser angefüllt und das so verdrängte Gas analysiert. Der Überschuß über das bekannte Volumen verdrängter Luft erwies sich in allen Versuchen als reiner Sauerstoff. Die Absorption durch gelben Phosphor umfaßte stets den Anteil der Luft vermehrt um den Zuwachs aus der Reaktion.

0,2278 g Subst. verbr. 11,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH u. gaben 10,48 ccm O_2 (red),
0,2119 „ „ „ 9,7 „ „ „ „ 9,45 „ „ „ .

Beim ersten Versuch sind 50 Proz., beim zweiten 54,4 Proz. der eingesetzten Substanz in 2 Mol Aldehyd und 1 Mol Hydroperoxyd — aus ihm stammt der Sauerstoff — zerfallen. Die durch den Alkaliverbrauch gemessene Menge entstandener Essigsäure (neben Aldehyd und Wasser) ist bei beiden Versuchen etwas größer, als der Theorie entspricht, nämlich 11,0 ccm $^n/_{10}$ anstatt 9,33 und 9,70 anstatt 7,92. Die Differenz erklärt sich zum Teil aus der Bildung von *Kohlensäure*, die wir aus einem Teil der Reaktionslösung in Freiheit gesetzt und in Barytwasser übergeführt haben. Daneben war *Ameisensäure* entstanden, nachgewiesen durch die Kalomelbildung beim Kochen der neutralen Lösung mit Sublimat. Der bei der Reaktion auftretende Acetaldehyd verharzt unter den angewandten Bedingungen nicht, auch erfährt er dabei, wie ein besonderer Versuch ergab, nicht die Veränderung durch die Cannizzarosche Reaktion, die ein Plus von Säure hätte erzeugen können.

Durch stärkere Lauge (17,5 ccm 2-n) in der Kälte wird das Peroxyd (2 g) fast ohne Sauerstoffentwicklung, also fast ausschließlich unter Säurebildung zersetzt. Der Ansatz blieb 10 Stunden unter Eiskühlung stehen. Nach dieser Zeit waren verbraucht 16,7 ccm n-NaOH, während sich 16,4 ccm berechnen.

In gleicher Weise verlief ein Versuch, bei dem 4 ccm Acetaldehyd und 4,4 ccm 28prozentiger Hydroperoxydlösung mit 39 ccm 2n-NaOH 10 Stunden lang bei 0° zur Reaktion gebracht wurden. In keinem Falle wurde das Auftreten von Wasserstoff beobachtet.

Zersetzung in neutraler Lösung. 0,3536 g Peroxyd, gelöst in 5 ccm Wasser, wurden im geschlossenen Kölbchen 4½ Stunden lang auf 70° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 12,8 ccm $^n/_{10}$-NaOH verbraucht, es sind also 44,2 Proz. der Substanz in Essigsäure und Aldehyd gespalten worden, der Rest in Acetaldehyd und Hydroperoxyd, die beide in reichlicher Menge nachweisbar waren. Das Gefäß äußerte beim Öffnen keinen Überdruck.

Über die Autoxydation des Äthers.

Beim längeren Stehen von Äther unter Luft, im Licht wie im Dunkeln, entstehen auf dem Weg der Autoxydation

Digitized by Google

peroxydische Stoffe, über deren Natur die vielfältigsten Ansichten geäußert worden sind. Wir erwähnen nur kurz, daß man Hydroperoxyd selbst, Diäthylperoxyd und Diacetylperoxyd in ihnen vermutet hat. Die Rückstände von altem Äther machen aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei und zersetzen sich beim Erhitzen unter Explosion. Im letzten Jahr hat A. M. Clover[1]) eine ausführliche Untersuchung über diese Produkte angestellt. Er widerlegt in einleuchtender Weise die bisher geäußerten Vorstellungen und gibt dem von ihm in rohem Zustand isolierten öligen Stoff die Konstitution eines *Ätherperoxyds*, $C_4H_{10}O_3$, das, wie er annimmt, durch direkte Zusammenlagerung von je einem Mol Äther und Sauerstoff entstanden sei.

$$CH_3.CH_2.O.CH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3.CH_2.O.\underset{\displaystyle O.OH}{\underset{|}{CH}}.CH_3$$

Durch das Entgegenkommen des Herrn Kollegen W. Straub standen uns mehrere Liter Äther zur Verfügung, die schon mehrere Jahre im hiesigen pharmakologischen Institut gelagert hatten. In diesem Äther hatte sich eine reichliche Menge von Peroxyd angesammelt. Es ließ sich unschwer feststellen, daß das Ätherperoxyd identisch ist mit dem soeben beschriebenen Additionsprodukt von Hydroperoxyd an Acetaldehyd, dem *Di-oxyäthylperoxyd*. Der Vergleich mit unserem synthetischen Präparat stimmte in allen Einzelheiten. Die frisch bereitete wäßrige Lösung gibt nur ganz langsam die Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure, mit einer Spur Zinkstaub sofort. Beim Kochen wird Sauerstoff entwickelt, gleichzeitig tritt Acetaldehyd auf. Wenn die kleine Menge vorhandener Essigsäure mit $^n/_{10}$-NaOH neutralisiert ist, so kann man in der Wärme, genau wie oben, weiter titrieren, und gleichzeitig wird Sauerstoff entbunden und Acetaldehyd in Freiheit gesetzt. Beim

[1]) Am. Soc. **44**, 1107 (1922).

Digitized by Google

Erhitzen im Rohr detoniert das farblose Öl mit großer Heftigkeit.

Der Rückstand vom alten Äther, der im Vakuumexsiccator möglichst von Äther befreit war, ein farbloses Öl, wurde nach den gleichen Methoden quantitativ untersucht, die für das Di-oxyäthylperoxyd angegeben sind.

0,2008 g verbrauchten kalt 1,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH (vorhandene Säure); dann wurde mit 11,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH so lange auf 70° gehalten, bis die Sauerstoffentwicklung vorüber war. Zurücktitriert mit 2,3 ccm $^n/_{10}$-HCl. Also sind 9,3 ccm $^n/_{10}$-Essigsäure gebildet worden.

0,2001 g schieden in schwefelsaurer Lösung 25,5 ccm $^n/_{10}$-Jod aus; berechnet waren 32,8. Der Rückstand besteht demnach zu rund 80 Proz. aus Di-oxyäthylperoxyd. Auch der Befund der Zersetzung durch Alkali entspricht durchaus den bei dieser Substanz gefundenen Werten.

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß dieses nunmehr aufgeklärte Autoxydationsprodukt des Äthers auch aus Acetaldehyd und Hydroperoxyd entstanden ist. Verschiedene Momente, auf die in einer späteren Abhandlung näher eingegangen wird, sprechen dafür, daß das erste Stadium der Umsetzung zwischen Sauerstoff und Äther in dessen Dehydrierung unter Hydroperoxydbildung besteht.

$$CH_3.CH_2.O.CH_2.CH_3 + O:O \rightarrow CH_3.CH_2.O.CH:CH_2 + HO.OH.$$

Der so gebildete Vinyläthyläther — vielleicht auch der aus der Wiederholung der ersten Reaktion hervorgehende Divinyläther — wird hydrolytisch in Alkohol und Aldehyd (bzw. 2 Mol Aldehyd) zerfallen, und damit liegen die beiden Bestandteile des Di-oxyäthylperoxyds vor. Über die sehr reizvolle und für das Wesen der Oxydationsvorgänge instruktive Reaktion der Autoxydation des Äthers, die ja bei erhöhter Temperatur auch zum Di-oxy*methyl*peroxyd führt, ist im hiesigen Laboratorium eine systematische Untersuchung im Gange.

Zur direkten Oxydation der Aldehyde.

Die mitgeteilten Ergebnisse stellen einen Zusammenhang her zu einigen Beobachtungen, die bei der Oxydation von Aldehyden gemacht worden sind. So ist von

Digitized by Google

Löw[1]) und nach ihm von Vanino[2]) wahrgenommen worden, daß aus einer alkalischen Formaldehydlösung mit Kupferoxydul oder Silberoxyd Wasserstoff entwickelt wird. Heimrod und Levene haben in der schon zitierten[3]) gründlichen Untersuchung nachgewiesen, daß auch andere Oxydationsmittel, wie Ferricyankalium, Chromat, Braunstein, Bleidioxyd, in alkalischer Lösung aus Formaldehyd geringe Mengen von Wasserstoff entbinden; ebenso verhalten sich einige mehrwertige Alkohole[4]) und Oxyaldehyde. Die genannten Autoren stellen fest, daß in allen Fällen gleichzeitig *Ameisen*säure gebildet wird und nehmen daher als Quelle des Wasserstoffs intermediär auftretenden Formaldehyd an. Erich Müller hat diese in ihrem Mechanismus bis dahin ungeklärten Vorgänge nach verschiedenen Richtungen hin experimentell erweitert.[5]) Vor allem hat er die elektrolytische Zersetzung alkalischer Aldehyd- und Alkohollösungen unter Bedingungen durchgeführt, die eine mehr oder weniger vollständige Spaltung des Aldehyds in Säure und Wasserstoff ergaben, gemäß dem Schema

$$\underset{\text{Aldehydhydrat}}{2R.CH(OH)_2} \longrightarrow 2R.C(O)OH + \underset{\text{kathodisch}}{H_2} + \underset{\text{anodisch.}}{H_2}$$

So liefert die elektrolytische Zersetzung einer stark alkalischen Formaldehydlösung neben 2 Äquivalenten Ameisensäure an Kathode und Anode gleiche Volumina, jeweils ein Äquivalent, Wasserstoff. E. Müller leitet aus seinen Feststellungen eine Theorie ab, die, kurz gefaßt, darauf hinausgeht, daß das von ihm angenommene Anion des hydratisierten Aldehyds an der Anode entladen werde und daß das so entstehende Radikal dann

---

[1]) B. 21, 272 (1888).

[2]) B. 36, 3304 (1903); siehe auch Hartwagner, Analyt. Ch. 52, 17 (1912).

[3]) BioZ. 29, 31 (1910).

[4]) Gläser u. Morawski, M. 10, 582 (1890).

[5]) Z. El. Ch. 20, 367 (1914); A. 420, 241 (1920); Z. El. Ch. 27, 54, 558 (1921), 28, 101, 307 (1922).

Digitized by Google

in Säure und Wasserstoff zerfalle. Er bezeichnet den Vorgang, der eine typische Dehydrierung darstellt, wie uns scheint wenig glücklich, als „Dehydroxydation" und gibt den von ihm angenommenen Radikalen R.CH(OH)O— die irreführende Bezeichnung „Oxyaldehyde".

Die Dehydrierung durch chemische Mittel (Kupferoxyd, Silberoxyd) hat E. Müller ebenfalls unter Bedingungen gestellt, die neben der Hauptreaktion, der direkten wasserstofflosen Überführung in Säure, einen beträchtlichen Umsatz für die mit Wasserstoffentwicklung verbundene Reaktion brachten.

Soweit die Oxydation des Formaldehyds in Frage steht, ergibt sich eine deutliche Parallele zwischen dem Zerfall des im 1. Kap. behandelten Di-oxymethylperoxyds und der unpaarigen Dehydrierung des Aldehyds zu den gleichen Produkten. (2 Mol Ameisensäure und 1 Mol Wasserstoff). Ob diese Dehydrierung, wie E. Müller meint, durch Entladung des hypothetischen Ions $H_2C\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix}$ zustande kommt, oder ob das Wasserstoffatom der einen OH-Gruppe durch anodische Dehydrierung (Oxydation) in gleicher Weise wie durch chemische Dehydrierungsmittel weggenommen wird, ist vorerst bedeutungslos. Jedenfalls gelangt nur ein Äquivalent des Dehydrierungsmittels in die Reaktionszone des Aldehydhydrat-Moleküls und bringt eine unpaarige Dehydrierung unter Wegnahme von *einem* Wasserstoffatom zustande. Damit gelangen wir zum halbmolekularen Di-oxymethylperoxyd, zum Radikal und durch dessen Polymerisation zum Di-oxymethylperoxyd selbst.

$$2\,H_2C(OH)O - \longrightarrow H_2C(OH)O.O.(HO)CH_2.$$

Die Untersuchung dieses Körpers hat, wie oben ausgeführt, keinen Anhaltspunkt dafür ergeben, daß sein Zerfall in Ameisensäure und Wasserstoff den Weg über die Dissoziation in die freien Radikale nimmt, aus denen ja atomarer Wasserstoff hervorgehen müßte. In diesem

Digitized by Google

Zustand scheint sich auch der Wasserstoff nicht zu befinden, der bei der elektrolytischen und der rein chemischen Dehydrierung des Formaldehyds entwickelt wird; denn sonst müßte er selbst zu allererst der Oxydation zum Opfer fallen. Darum halten wir es für wahrscheinlich, daß bei der mit Wasserstoff-Entwicklung verbundenen direkten Oxydation des Formaldehyds Di-oxymethylperoxyd als Zwischenprodukt entsteht, ebenso wie aus dem entladenen Ion $O-SO_3H$ Perschwefelsäure. Unsere Versuche, dies zu beweisen, sind nicht erfolgreich gewesen; wir konnten auf keine Weise das vermutete Zwischenprodukt abfangen. Der Grund dieser Mißerfolge wurde aber darin gefunden, daß Di-oxymethylperoxyd unter den Bedingungen, unter denen es durch direkte Dehydrierung von Formaldehyd entstehen sollte, bei Gegenwart von Silber oder Kupfer, auch bei tiefer Temperatur ungemein rasch katalytisch zu Ameisensäure und Wasserstoff zersetzt wird.

Die unpaarige Dehydrierung, die man auch bei den Phenolen, bei aromatischen Aminen (Diphenylamin $\longrightarrow$ Tetraphenylhydrazin) kennt, hat ihr Gegenstück in der unpaarigen Hydrierung, beispielsweise von Ketonen und Aldehyden, in der Pinakonbildung. Hier tritt auch *ein* Atom (Wasserstoff) an die Doppelbindung und gibt zur intermediären Bildung eines Radikals Veranlassung, das sich zum Pinakon polymerisiert.

$$(CH_3)_2C:O \xrightarrow{H} (CH_3)_2\underset{|}{C}.OH;$$

$$2(CH_3)_2\underset{|}{C}.OH \longrightarrow (CH_3)_2.C(OH).C(OH).(CH_3)_2.$$

In die Vorstellung, die für die Oxydation des Formaldehyds gegeben wurde, lassen sich die Verhältnisse beim Acetaldehyd nicht ohne weiteres einfassen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß hier die Regel von Heimrod und Levene, nach der die Wasserstoffentwicklung an das intermediäre Auftreten von Formaldehyd gebunden sein soll, nicht zutrifft. Wir haben in zwei Versuchen Acetaldehyd in 2 n-alkalischer Lösung mit Silberoxyd de-

Digitized by Google

hydriert, den Wasserstoff aufgefangen und die gleichzeitig gebildete Menge Ameisensäure, deren Auftreten von E. Müller schon qualitativ festgestellt wurde, bestimmt. Sie betrug nur 2—3 Proz. vom Äquivalent des entwickelten Wasserstoffs. Hier ist also zweifellos in der Hauptsache *Essigsäure* neben Wasserstoff entstanden.

Gleichwohl können wir auch hier den Vorgang der mit Wasserstoffentwicklung verbundenen Oxydation auf das gleiche Prinzip wie beim Formaldehyd, auf die primäre Bildung des Di-oxyäthylperoxyd zurückführen. Während nämlich diese Substanz ohne Katalysator, so wie wir dies oben (S. 313) ausgeführt haben, unter allen Bedingungen *ohne* Wasserstoffentwicklung zerfällt, liefert ihre Zersetzung in alkalischer Lösung *bei Gegenwart von Silber schon bei — 15° sofort reichliche Mengen von Wasserstoff;* daneben wird Acetat gebildet.

Um die Parallele ganz exakt zu gestalten, wurde das Silber verwendet, so wie es bei der oben besprochenen, Wasserstoff liefernden Oxydation des Acetaldehyds mit Silberoxyd nach Erich Müller entsteht.

Von Palladiumschwarz wird Di-äthylperoxyd auch in neutraler Lösung in gleicher Richtung zersetzt.

Durch diese Befunde glauben wir den Mechanismus der unpaarigen, unter Wasserstoffentbindung verlaufenden Dehydrierung mit aller Sicherheit auf die primäre Entstehung der Di-oxyalkylperoxyde zurückgeführt zu haben. Die verwandte Kolbesche Reaktion (Elektrolyse der Alkalisalze von Carbonsäuren) wird ein anderes Mal erörtert werden.

Das Prinzip der unpaarigen Dehydrierung umfaßt vielleicht ein weiteres Anwendungsgebiet, als es bisher den Anschein hat.

(Geschlossen am 2. Mai 1923.)

Digitized by Google